Série A, nº 3994
Nº d'ordre :
4845

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Casimir GNANADICKAM

1re *THÈSE*

Action du tétrachlorure de titane sur les éthers-oxydes, acétals et dans la condensation de Knoevenagel

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 17 Novembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. NORMANT — *Président*
WILLEMART, MAITTE — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0039

Série A, nº 3994
Nº d'ordre :
4845

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Casimir GNANADICKAM

1re *THÈSE*

Action du tétrachlorure de titane sur les éthers-oxydes, acétals et dans la condensation de Knoevenagel

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 17 Novembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. NORMANT — *Président*
WILLEMART, MAITTE — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M[lle] LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M[me] TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
M[me] CHAIX	T	Chimie biologique.
M[me] HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M[me] DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
M[me] LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMAN..	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me^ COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ...		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURGROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.)
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE	T	Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE...		Phys. E.N.S. (Orsay)
CREVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Math. E.N.S. féminine.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Catholique de Paris, sous la direction de M. le Professeur Pierre Mastagli. Ce maître nous a prodigué, tout au long de notre travail, ses conseils et ses encouragements. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude et notre respectueux attachement.

Nous remercions vivement M. le Professeur Normant de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant avec tant de bienveillance de présider cette thèse. Que M. Willemart et Maitte qui ont bien voulu faire partie de la commission d'examen veuillent aussi trouver ici le témoignage de notre reconnaissance.

Nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à tous ceux et celles qui à titres divers nous ont aidé au cours de nos travaux. Que Mlles Hirigoyen et Lambert soient spécialement remerciées.

Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Catholique de Paris
(Professeur Mastagli)
12, rue Cassette

ACTION DU TÉTRACHLORURE DE TITANE SUR LES ÉTHERS-OXYDES, ACÉTALS ET DANS LA CONDENSATION DE KNOEVENAGEL

Par

Casimir GNANADICKAM

INTRODUCTION

L'importance des réactifs minéraux tels que les oxydes et les halogénures des métaux comme catalyseurs dans les réactions de la chimie organique prend de jour en jour une ampleur plus grande. Depuis que le chlorure d'aluminium a été employé dans la réaction de Friedel et Crafts, d'autres halogénures comme $SnCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3, BCl_3, *ont été essayés avec succès dans diverses réactions* [1].

L'emploi du tétrachlorure de titane dans les réactions de la chimie organique est assez récent. Les recherches entreprises jusqu'ici peuvent être groupées en trois catégories.

a) *Les réactions dans lesquelles le catalyseur n'est pas le tétrachlorure de titane, mais plutôt ses dérivés alcoxylés, tels que* $TiCl(OR)_3$, $TiCl_2(OR)_2$, $Ti(OR)_4$. *C'est ainsi que Meerwein et ses collaborateurs* [2] *et plus tard Bradley, Sinha et Wardlaw* [3] *ont étudié l'action catalytique des alcoolates de titane dans la réduction Meerwein-Pondorf-Verley. Par exemple :*

$$Ti(OPr^i)_4 + 4CCl_3.CHO \rightarrow Ti(OCH_2C.Cl_3)_44 + CH_3COCH_3.$$

b) *La deuxième catégorie comprend les réactions de transestérification dans lesquelles les dérivés alcoxylés de titane échangent leurs groupes alcoxy avec d'autres alcools, acides ou anhydrides.*

c) *La troisième catégorie groupe les réactions, les plus nombreuses, dans lesquelles le tétrachlorure de titane joue le rôle de déshydratant et celui d'agent de polymérisation. On peut citer comme exemple la polymérisation du styrène, stilbène, butyl-vinyl-éther, isobutylène, propène* [5].

Comme on peut voir par ce bref aperçu, peu nombreuses sont les réactions où le $TiCl_4$ *comme tel est employé comme catalyseur ou réactif.*

Notre idée première était de voir si l'on pouvait utiliser le $TiCl_4$ *comme agent de chloruration des alcools. C'est au cours de ces essais où nous avons employé l'éther isopropylique comme solvant, que nous avons constaté que le* $TiCl_4$ *coupe les éthers-oxydes en deux tronçons, fournissant ainsi le chlorure d'alcoyle d'une part et le dérivé alcoxylé de titane d'autre part. Il nous a paru*

(1) Schwartz et Kuchen, *Ber.*, 1956, **89**, 169.
(2) Meerwein et coll., *Annalen*, 1925, 221 ; *J. Prakt. Chem.*, 1937, **147**, 113.
(3) Bradley et coll., *J. C. S.*, 1958, 4651.
(4) Bradley, Mehrotra et Wardlaw, *J. C. S.*, 1952, 2027, 4204, 5020 ; 1953, 1634.
Mehrotra, *J. Am. C. S.*, 1954, **76**, 2266.
(5) *Proc. Conf. Univ. Coll. North Staffordshire*, Engl., 1952, 85-87. A. R. Gantmakher et S. S. Medevedev, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1956, **106**, 1031-1034.

intéressant d'approfondir ce travail en l'étendant aux éthers-oxydes symétriques et asymétriques et aux éthers-oxydes arylés alcoylés. Ce sera le sujet de la première partie.

Comme on pourra en juger dans la deuxième partie, l'application de cette réaction à la classe spéciale d'éthers-oxydes que sont les acétals devait nous donner des résultats beaucoup plus inattendus. Le catalyseur mis en jeu effectue un véritable réarrangement des acétals en alcoxy-alcools ou dérivés mono-alcoxy des diols-1,3.

Dans la troisième partie, nous avons essayé d'aboutir aux dérivés mono-alcoxylés des diols-1,3, en partant, non pas de l'acétal, mais de l'aldéhyde et de l'alcool. Ces essais nous ont permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des acétals à l'aide de $TiCl_4$*, et de constater la formation des bis-acétals au cours de cette réaction.*

Dans la quatrième partie enfin nous avons étudié l'action de $TiCl_4$ *dans la réaction de Knoevenagel. Dans des travaux effectués d'une part aux laboratoires de M. le Professeur Mastagli, l'action catalytique de* $TiCl_4$ *dans la réaction de Friedel-Crafts a été mise en évidence ; d'autre part, le rôle des catalyseurs acides tels que* BF_3, $AlCl_3$, *dans les réactions de condensation comme celles de Claisen et de Knoevenagel a fait l'objet des études poussées par Breslaw et Hauser* [6]. *Ce qui nous a donné l'idée d'étudier l'action de* $TiCl_4$ *dans ces réactions de condensation.*

PREMIÈRE PARTIE

L'ACTION DU TÉTRACHLORURE DE TITANE SUR LES ÉTHERS-OXYDES

L'action du tétrachlorure de titane sur les alcools a souvent été étudiée et ces études ont permis de préparer des dérivés alcoxylés de titane [7]. De notre côté, nous avions d'abord songé à employer le $TiCl_4$ comme agent de chloruration des alcools par analogie avec PCl_5 ; mais tous nos travaux, quelles que soient les variantes adoptées, n'ont abouti qu'à des échecs : on obtenait soit des corps polymérisés, soit des dérivés alcoxylés, soit des corps éthyléniques, et une très faible quantité de chlorure.

C'est au cours d'une de ces expériences, lorsque nous avons voulu employer l'éther isopropylique comme solvant, que nous avons constaté que la dissolution de $TiCl_4$ dans l'éther provoquait un échauffement violent. Nous avions cru alors qu'il s'agissait de la formation d'un complexe. Mais en approfondissant la question, nous avons constaté qu'il s'agissait non seulement d'un complexe, mais d'une véritable réaction chimique. La molécule d'éther-oxyde était coupée en deux tronçons avec la formation d'un chlorure d'un côté et d'un dérivé alcoxylé du titane de l'autre.

Recherches relatives à la coupure des éthers-oxydes. — Dans les éthers-oxydes aliphatiques, la liaison éther-oxyde étant une des plus stables, la séparation des deux radicaux alcooliques ne s'effectue que difficilement soit par la chaleur et l'électricité [8], soit par des réactifs énergiques. On emploie en général PCl_5, H_2SO_4, HI, $AlBr_3$, et récemment le chlorure de pyridinium, BCl_3, $SiCl_4$ [9]. Parmi ceux-ci seul HI est couramment employé. La méthode de Zeisel pour le dosage des fonctions méthyliques se sert de cette propriété de HI.

Parmi les éthers-oxydes cycliques, on peut signaler la coupure du tétrahydrofurane par le $SiCl_4$ [10], BCl_3, pour aboutir par hydrolyse à une chlorhydrine le chloro-4 butanol-1.

Harry H. Sisler et ses collaborateurs ont étudié le comportement des halogénures de titane avec plusieurs éthers-oxydes. Selon ces auteurs le $TiBr_4$, TiI_4 coupent le tétrahydrofurane pour donner le halo-4 butanol-1. Le $TiCl_4$ cependant ne fait qu'un complexe sans ouvrir le noyau furannique. Ils attribuent cette différence au fait que l'acidité de $TiCl_4$ est plus faible que celle de $TiBr_4$ et de TiI_4 [11]. Ils ont mis en évidence la formation des composés d'addition de $TiCl_4$ avec le dioxane, le tétrahydropyrane, l'anisole. La décomposition thermique par exemple de $TiCl_4 . 2C_4H_8O$ et de $TiCl_4 . 2C_5H_{10}O$ ne donne, selon ces auteurs, que des produits de décomposition très difficile à définir [12].

Les éthers-oxydes phénoliques : la facilité avec laquelle ceux-ci sont coupés est proportionnelle à la facilité avec laquelle ils sont formés. Les éthers-oxydes,

[6] BRESLAW et HAUSER, *J. Am. C. S.*, 1940, **62**, 2385.
[7] BRADLEY, SINHA et WARDLAW, *J. C. S.*, 1958, 4051 ; *J. C. S.*, 1936, 1937 ; 1952, 2032 ; *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 538.
[8] *J. Prakt. Chem.*, 1886, **34**, 126.
[9] *J. C. S.*, 1956, 4987 ; *Ber.*, 1956, **89**, 169.
[10] SHUIKIN, I. F. BEL'SKII et GRUSHKO, *Inst. Org. Chem.*, 1959, 1882-1885.
[11] Rob. ROLSTEN et H. SISLER, *J. Am. C. S.*, 1957, **79**, 1068-1070.
[12] SISLER et coll., *J. Am. C. S.*, 1953, **75**, 2883.

par exemple, des nitrophénols et des hydroquinones sont saponifiés facilement, même à des températures modérées [13] tandis que l'anisole ne cède que 11 p. 100 de son phénol lorsqu'on chauffe avec 6 fois son poids de potasse alcoolique à 30 p. 100 pendant 15 heures à 180°-200° C [14]. Bouveault arrive à la même conclusion en travaillant avec les éthers-oxydes polyphénoliques comme le vératrole [15]. Ces éthers-oxydes aromatiques sont coupés non seulement par des réactifs alcalins, mais aussi par les acides, comme le HBr. HCl n'est efficace qu'en présence de la pyridine [16]. Hartmann et Gattermann ont employé avec succès $AlCl_3$ et $AlBr_3$ pour couper les éthers-oxydes phénoliques [17]. Cette propriété de $AlBr_3$ est utilisée pour éliminer les groupes alcoylés de divers éthers-oxydes aryl-alcoylés, par exemple, dans la préparation de l'O-hydroxy-benzophénone à partir de l'O-méthoxy-benzophénone, ou dans celle de l'acide *p*-hydroxy-benzoïque [18].

A la lumière de ces recherches, la coupure des éthers-oxydes par le $TiCl_4$ nous a paru intéressante et nous avons étudié systématiquement l'action de $TiCl_4$ sur les éthers-oxydes symétriques et mixtes dans la série aliphatique et aromatique.

CHAPITRE PREMIER

ÉTHERS-OXYDES SYMÉTRIQUES ALIPHATIQUES SATURÉS

Ayant constaté le phénomène de la coupure des éthers-oxydes aliphatiques, nous avons d'abord essayé de faire la réaction à froid. La distillation d'un mélange refroidi de 25 g d'oxyde de butyle et de 40 g de $TiCl_4$, même après avoir laissé en contact pendant toute une nuit ne fournit qu'un faible rendement de chlorure et de titanate-alcoxy correspondants. De même, le chauffage de l'éther-oxyde avec $TiCl_4$ dans un solvant ayant un point d'ébullition inférieur à 100° C, comme le pentane ou l'hexane, ne conduit pas à la coupure de l'éther-oxyde. C'est ainsi que nous avons été amenés à ne pas employer un solvant et à suivre une méthode à température plus élevée dans toutes nos expériences.

Méthode générale de travail

Notre étude de l'action de $TiCl_4$ sur les éthers-oxydes a suivi, en général, la méthode suivante.

L'appareil consiste en un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre. L'ampoule à brome contient l'éther-oxyde, le tricol contient le chlorure de titane. Le ballon est refroidi par de la glace pilée. On verse goutte à goutte l'éther-oxyde, tout en maintenant la température au-dessous de 10° C. Lorsque l'addition est achevée, on laisse monter la température et on chauffe à reflux pendant deux heures, en maintenant la température entre 120°-130° C. Pendant la réaction, il se dépose au fond du ballon un solide blanchâtre. La réaction terminée, on transvase le contenu du ballon dans un ballon à distiller et on fractionne le chlorure formé. Le solide blanchâtre observé dès le début de la réaction devient de plus en plus épais. Lorsque la distillation du chlorure et de l'éther-oxyde en excès est achevée, on l'arrête, parce qu'un chauffage prolongé du solide déposé au fond du ballon n'aboutit qu'à une décomposition et un dégagement de carbures éthyléniques avec formation de produits résineux.

Ce qui nous a intéressé aussi, c'est de poursuivre notre premier but, c'est-à-dire, employer le $TiCl_4$ comme agent de chloruration. Nous avons donc ajouté au solide qui restait dans le ballon, une grande quantité d'alcool et nous avons chauffé deux heures encore. Toutefois, la quantité de chlorure obtenue durant le second temps semble varier en fonction des proportions différentes d'éther-oxyde employées par rapport à $TiCl_4$. Ce rapport nous fait entrevoir le mécanisme de la réaction, comme nous aurons l'occasion de l'expliquer ci-dessous [19].

Oxyde de butyle. — *a)* Dans un ballon à trois tubulures surmonté d'un réfrigérant nous avons introduit 40 g de $TiCl_4$ (2/10 mole) et nous avons ajouté lentement, en refroidissant bien le ballon avec un bain de glace, 26 g (2/10 mole) d'oxyde de butyle. Une fois l'addition terminée, nous avons laissé le mélange revenir à la température ambiante et nous avons chauffé à reflux (125°-130°) pendant 3 heures. A la fin du chauffage, il se dépose au fond du ballon une masse grisâtre. Nous avons décanté le liquide dont la distillation directe

[13] NEF, *J. Prakt. Chem.*, 1890, **42**, 168.
[14] STOERMER et KAHLEST *Ber.*, 1901, **34**, 1892.
[15] BOUVAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1898, **19**, 75.
[16] PREY, *Ber.*, 1941, **74**, 1219 ; 1942, **75**, 350.
[17] *Ber.*, 1892, **25**, 3531.
[18] WEYGAND, *Org. Preparations*, Interse. Publ., 1945, 196.
[19] Voir Ire partie, chap. III.

a donné 17 g de chlorure de butyle, Eb = 77°-79° C, $n_D^{21} = 1{,}3995$. Le rendement ne correspond à la récupération que d'un seul radical butyle sous forme de chlorure, 2/10 mole de chlorure de butyle étant 18,5 g. Nous avons donc rajouté 40 g d'alcool butylique sur la masse qui restait dans le ballon après la première réaction, et nous avons chauffé le tout pendant 3 heures. Après le chauffage, le liquide dans le ballon est séparé du solide, qui s'est déposé au cours du chauffage, par filtration et le filtrat distillé. Nous avons obtenu à nouveau 16,5 g de chlorure de butyle. La séparation par simple distillation du chlorure de l'alcool en excès s'est avérée difficile et a requis plusieurs distillations successives.

b) Nous avons fait les mêmes opérations que ci-dessus en variant seulement les proportions de $TiCl_4$ par rapport à l'éther-oxyde. Dans la réaction faite avec 52 g d'éther-oxyde (4/10 mole) et 38 g de $TiCl_4$ (2/10 mole), nous avons obtenu par distillation après la première opération 30 g de chlorure et 2 g d'éther-oxyde non réagi. L'addition de 50 g d'alcool butylique et le chauffage à reflux pendant 4 heures n'ont donné que 4 à 5 g de chlorure de butyle, le reste étant de l'alcool.

c) La répétition de la même expérience avec 19 g de $TiCl_4$ (1/10 mole) et 52 g d'oxyde de butyle (4/10 mole) a donné 18 g de chlorure de butyle après la première opération et 2 g du même chlorure après addition et chauffage pendant 4 heures de 50 g d'alcool butylique sur la masse qui restait après la première opération.

Il convient de noter que dans la deuxième opération, nous avons constaté la formation du carbure éthylénique — ici, ce sera le butène — correspondant à l'alcool de départ. Ce phénomène qui accompagne la distillation de l'alcool devient prédominant lorsque l'alcool en excès a terminé de distiller. On en verra l'explication ci-dessous ([20]).

Éther amylique. — Nous avons ajouté 16 g d'éther amylique (1/10 mole) à 10 g de $TiCl_4$ (1/20 mole) et chauffé pendant 3 heures. A la distillation nous avons obtenu 9 g de chlorure d'amyle, Eb = 106° C, $n_D^{20} = 1{,}4122$. L'addition de 20 g d'alcool amylique et un chauffage nouveau de 3 heures n'a donné que 2 g de chlorure, le reste étant de l'alcool qui n'a pas réagi. Les 9 g de la première opération correspondent à environ 90 p. 100 d'un dixième de mole de chlorure d'amyle.

Éther hexylique. — Nous avons chauffé à reflux 10 g de $TiCl_4$ (1/20 mole) avec 18 g d'éther hexylique (1/10 mole) pendant 2 heures. Après filtration et distillation nous avons obtenu 6 g de chlorure d'hexyle. Nous avons ajouté 20 g d'alcool hexylique sur la masse qui restait dans le ballon à distiller et après chauffage à reflux pendant 2 heures encore nous avons obtenu 2,5 g de chlorure d'hexyle et 3,5 g d'hexène, le reste étant de l'alcool qui n'a pas réagi.

Éther heptylique. — Avec l'éther heptylique, nous avons légèrement modifié le mode opératoire. Au lieu de distiller le chlorure formé après la première opération, nous avons laissé refroidir le ballon à trois tubulures contenant les produits de la réaction. Nous avons alors ajouté de l'alcool heptylique et chauffé pendant 2 heures. Ainsi nous avons chauffé 10 g de $TiCl_4$ (1/20 mole) avec 22 g d'éther heptylique (1/10 mole). Après 2 heures de chauffage, nous avons ajouté 20 g d'alcool heptylique et nous avons chauffé pendant 2 heures encore. La distillation nous a donné 18 g d'heptène, Eb = 93°-95° C, $n_D^{21} = 1{,}4050$ et 10 g de chlorure d'heptyle, Eb = 156°-159° C, $n_D^{21} = 1{,}4253$.

CHAPITRE II

ÉTHERS-OXYDES MIXTES

Ayant étudié le comportement du tétrachlorure de titane sur les éthers-oxydes symétriques aliphatiques, nous avons étendu ce travail aux éthers-oxydes mixtes. Notre but était surtout de déterminer sur quel radical se fixerait l'halogène.

Nous avons préparé nous-même les éthers-oxydes mixtes par la méthode de Williamson ([21]) suivant la réaction :

$$RONa + R'Cl \rightarrow ROR' + NaCl.$$

L'alcoolate de sodium de l'alcool plus lourd avec l'halogénure de l'alcool plus léger a donné les meilleurs résultats.

Le mode opératoire suivi fut le même qu'avec les éthers-oxydes symétriques. Dans tous nos essais, la proportion de $TiCl_4$ par rapport à l'éther-oxyde était de l'ordre de 1 à 2.

Éther éthyl *n*-butylique. — 20 g d'éther éthylbutylique et 19 g de $TiCl_4$ étaient chauffés à reflux

([20]) Voir Ire partie, chap. III.

([21]) VOGEL, *J. C. S.*, 1948, 616.

pendant 3 heures dans un ballon à trois tubulures surmonté d'un réfrigérant. Pour capter le chlorure d'éthyle au cas où il se formerait, était fixé en haut du réfrigérant un tube relié à un barboteur contenant une solution aqueuse de KOH. Le gaz devait ensuite être absorbé dans une solution alcoolique de $AgNO_3$.

A la fin de la réaction, il n'y avait aucun précipité dans le flacon de $AgNO_3$. La distillation directe, par contre, nous a donné 16,5 g de chlorure de butyle. Après la distillation, il restait dans le ballon à distiller une masse grisâtre. En mettant de l'eau sur ce solide et en chauffant, un gaz éthylénique se dégage, brûlant à la sortie lorsqu'on l'allume et décolorant une solution de brome chloroformé. Ce serait de toute évidence l'éthylène qui se produirait par décomposition du complexe de titane avec le reste de la molécule d'éther-oxyde. D'ailleurs, si à la place de l'eau, on ajoute de l'acide acétique on aboutit à l'acétate d'éthyle.

Éther éthyl isoamylique (éthoxy-1 méthyl-3 butane). — 17 g d'éther éthyl isoamylique et 12,5 g de $TiCl_4$ étaient chauffés à reflux pendant 2 heures. Nous avons obtenu par la distillation 13 g de chlorure d'isoamyle, Eb = 98°-99° C, $n_D^{20} = 1{,}4105$.

Éther propyl isoamylique (propoxy-1 méthyl-3 butane). — 17 g d'éther propyl isoamylique (0,13 mole) et 12,5 g de $TiCl_4$ (0,066 mole) sont chauffés à reflux pendant 3 heures. Le rendement en chlorure d'isoamyle à la distillation est de 12 g, ce qui correspond à environ 0,12 mole de chlorure d'isoamyle.

Éther butyl hexylique (butoxy-1 hexane). — 16 g d'éther butyl hexylique (1/10 mole) et 20 g de $TiCl_4$ (1/10 mole) sont chauffés à reflux pendant 3 heures. Au cours de la réaction, il se forme un solide. Sans distiller le chlorure formé, nous avons ajouté 40 g d'alcool butylique, et nous avons chauffé le tout pendant 2 heures encore. Le chauffage terminé, nous avons filtré et lavé le solide avec de l'éther sulfurique. L'extrait éthéré séché sur sulfate de sodium et distillé a donné 6 g de chlorure d'hexyle, Eb = 130°-133° C, $n_D^{20} = 1{,}4208$ et 9 g de chlorure de butyle.

Éther butyl heptylique (butoxy-1 heptane). — 17 g d'éther butyl-heptylique et 10 g de $TiCl_4$ sont chauffés à reflux pendant 3 heures. Le liquide est séparé du solide formé pendant la réaction et celui-ci lavé avec de l'éther sulfurique. La couche éthérée est lavée et séchée et distillée. On a obtenu ainsi 8,5 g de chlorure d'heptyle, Eb = 155°-159° C, $n_D^{12} = 1{,}4250$.

Éther éthyl benzylique. — Ayant constaté que le chauffage direct de l'éther éthyl benzylique avec $TiCl_4$ produisait une réaction violente avec un dégagement important d'acide chlorhydrique accompagné de la formation d'une résine, nous avons employé un solvant, le dioxane 1-4. Pour le reste, nous avons suivi le même mode opératoire qu'avec les autres éthers-oxydes, mixtes ci-dessus.

A 10 g (1/20 mole) de $TiCl_4$, introduits dans un ballon à trois tubulures, nous avons ajouté 50 g de dioxane 1-4 séché sur sodium. Il se forme d'abord un solide jaune, le complexe bien connu du tétrachlorure de titane avec le dioxane ([22]). 16 g de l'éther éthyl benzylique sont versés goutte à goutte sur ce complexe. Le tout est chauffé à reflux pendant 2 heures. Le solide disparaît peu à peu, ne laissant qu'un liquide homogène. En refroidissant, le liquide s'épaissit légèrement. Nous avons ajouté de la glace et extrait à l'éther sulfurique le produit organique. L'extrait éthéré, après avoir été lavé à l'eau et séché sur sulfate de sodium est distillé. Nous avons obtenu ainsi 10,5 g de chlorure de benzyle, soit 83 p. 100 d'une mole.

CHAPITRE III

ÉTHERS-OXYDES PHÉNOLIQUES

Éthers-oxydes diarylés. — Malgré plusieurs essais avec des variantes diverses dans les proportions des réactifs et dans le temps de chauffage, nous n'avons pas réussi à couper l'oxyde de phényle par le tétrachlorure de titane. Ceci n'est pas étonnant, puisque le « radical phénylique est si solidement attaché que l'oxyde de diphényle n'est pas attaqué par l'acide bromhydrique même à 250° C » ([23]).

Éthers-oxydes arylés-alcoylés. — Nous avons suivi le même mode opératoire que dans le cas des éthers-oxydes de la série aliphatique. Il consiste à ajouter goutte à goutte le tétrachlorure de titane à l'éther-oxyde. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 4 heures et distillé directement.

Anisole (benzène oxy-méthane). — Dans plusieurs essais faits avec l'anisole, nous avons retrouvé les pro-

([22]) SISLER et coll., *J. Am. C. S.*, 1953, **75**, 2882.

([23]) TRONOV et LADIGINA, *Ber.*, 1929, **62**, 2844-2850.

duits de départ : l'anisole et le $TiCl_4$. M. Lewy [24] a constaté que dans des conditions plus draconiennes, c'est-à-dire en chauffant à 200° C en tube scellé, le $TiCl_4$ est capable de scinder l'anisole en chlorure de méthyle et en orthotitanate de phényle.

Phénétole (benzène oxy-éthane). — 25 g de phénétole sont chauffés doucement avec 38 g de $TiCl_4$ dans un ballon à distiller muni de son récepteur et un thermomètre. Pensant qu'il se formerait du chlorure d'éthyle, nous avons essayé de le capter en faisant passer les vapeurs qui s'échappaient de la réaction dans un tube refroidi énergiquement par un mélange réfrigérant de sel et de glace pilée. En fait, après une demi-heure de chauffage, le chlorure d'éthyle commence à se condenser dans le tube. Quand la distillation du chlorure est terminée, on arrête le chauffage, on traite par de la soude le produit restant dans le ballon et on filtre. Le filtrat est acidifié par l'acide chlorhydrique, ce qui libère les produits phénoliques. Nous avons ainsi obtenu par la distillation deux produits, tous deux phénols, puisque tous les deux se dissolvent rapidement dans la soude.

a) 7 g de phénol de constantes connues, Eb = 180° C, F = 41° C, ce qui correspond bien à 4,5 g de chlorure d'éthyle récupéré pendant la réaction.

b) 3 g d'un produit dont les constantes correspondent à celles de l'ortho éthyl phénol [25], Eb = 198°-202° C, $n_D^{18,7} = 1{,}5375$.

Ainsi le tétrachlorure de titane effectue non seulement la coupure de l'éther-oxyde, mais aussi, par une réaction secondaire, une transposition en ortho du radical alcoyle. Les essais faits sur d'autres éthers-oxydes arylés-alcoylés ont confirmé cette constatation.

Éther phényl propylique (benzène oxy-propane). — 17 g d'éther phényl propylique chauffés avec 23 g de $TiCl_4$ ont donné, après le traitement habituel, à la distillation finale :

a) 6 g de phénol ;

b) 3 g de *n*-propyl-2 phénol de constantes connues [26], Eb = 215°-220° C.

Le chlorure propylique récupéré est de 3,5 g.

Éther phényl butylique (benzène oxy-butane). — 30 g de l'éther-oxyde chauffés avec 38 g de $TiCl_4$ pendant 4 heures nous ont donné 11 g de chlorure de butyle et

a) 8,5 g de phénol ;

b) 2,5 g de *n*-butyle-2 phénol de constantes [27], Eb_{20} = 120°-123° C, $n_D^{19} = 1{,}5215$. Nous avons récupéré 7 g d'éther qui n'avaient pas réagi.

Ce phénomène de la coupure des éthers-oxydes arylés-alcoylés accompagnée d'un réarrangement n'est pas inconnu. « Les acides forts comme H_2SO_4, dit Ingold [28], ou les catalyseurs Friedel-Crafts tels que $AlCl_3$ effectuent en général la désalcoylation ; mais dans un certain nombre de cas, cette réaction de désalcoylation est remplacée en partie par un réarrangement, dans lequel le groupe alcoyle se place en position ortho ou para du noyau aromatique. » Le tétrachlorure de titane étant un catalyseur de Friedel-Crafts [29], il n'est pas étonnant que la désalcoylation s'accompagne d'un réarrangement. Il faut noter toutefois qu'avec le $TiCl_4$, l'isomère ortho prédomine. Ceci nous offre une preuve supplémentaire de l'analogie entre le chlorure d'aluminium et le tétrachlorure de titane, analogie que nous avons essayé de mettre en évidence tout au long de ce travail.

Hypothèse du mécanisme de la réaction

Dans l'ensemble, nous pouvons dire que d'après les résultats trouvés, le tétrachlorure de titane coupe également les éthers-oxydes symétriques et les éthers-oxydes asymétriques dans la série aliphatique. Ils donnent, d'une part un dérivé alcoylchloré, et d'autre part le dérivé dichlorodialcoylé de titane.

Tandis que, avec les éthers-oxydes symétriques, la coupure se fait d'un côté ou de l'autre de l'atome d'oxygène dans le cas des éthers-oxydes asymétriques, c'est le radical le plus lourd qui semble partir à l'état de chlorure, le groupe alcoyle léger restant fixé sur le titane.

Avec les éthers-oxydes symétriques nous avons fait la réaction en deux étapes :

— addition de l'éther-oxyde à $TiCl_4$, chauffage à reflux, puis distillation ;

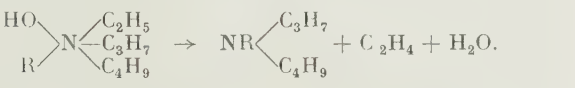
— addition d'un alcool, chauffage et distillation.

Nous avons constaté que la quantité totale de chlorure formé correspond en général à 2 molécules pour une molécule de $TiCl_4$ employé. Mais cette quantité de chlorure se forme en une ou deux étapes selon qu'on emploie deux ou une molécule d'éther-oxyde pour une molécule de $TiCl_4$. Si par exemple, nous faisons réagir 26 g d'éther-oxyde butylique (2/10 mole) avec 38 g de $TiCl_4$ (2/10 mole), nous obtenons par la première opération 17 g de chlorure de butyle, ce qui correspond à environ 2/10 mole de chlorure de butyle. En ajoutant ensuite 40 g d'alcool butylique, nous obtenons après chauffage et distillation 16,5 g de chlorure. Si par contre,

[24] KLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1898, **19**, 190.
[25] BÉHAL et CHOAY, *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 11, 20.
[26] FRANKLAND et TURNER, *J. C. S.*, 1883, **43**, 357.
[27] READ et MULLIN, *J. Am. C. S.*, 1928, **50**, 1764.
[28] INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Ed. 1953, 619.
[29] MASTAGLI, LAMBERT et HIRIGOYEN, *C. R.*, 1959, **249**, 1764-1765.

nous faisons réagir 52 g d'oxyde de butyle (4/10 mole) avec 38 g de $TiCl_4$ (2/10 mole), nous obtenons 31 g de chlorure de butyle par la première opération et 2-3 g pour la deuxième opération.

Il convient de noter que, dans la deuxième opération, nous avons constaté la formation de carbures éthyléniques surtout à la fin de la distillation. Peut-être y trouvera-t-on une analogie avec la décomposition du complexe de l'amine tertiaire (dégradation de Hofmann) :



Nous n'avons pas cherché à déterminer la composition de ces complexes de titane. Les quelques fois où nous avons essayé de déterminer leur composition, par exemple par le dosage du chlore, nous nous sommes rendu compte que le solide, se trouvant à chaque expérience à un stade différent de décomposition, représentait un corps difficile à définir. De plus, ces complexes ont déjà été étudiés par des méthodes physiques d'une façon assez élaborée [30].

Nous avons noté aussi qu'une température minimum, environ 100° C est nécessaire pour la coupure des éthers-oxydes par le chlorure de titane. Si on emploie un solvant comme le pentane, Eb = 36° C, la réaction se fait d'une façon très incomplète.

D'après ces résultats, on peut envisager la réaction comme suit :

$$a)\quad C_4H_9-O-C_4H_9+TiCl_4 \rightarrow TiCl_3(OC_4H_9)+C_4H_9Cl$$
$$b)\quad TiCl_3(OC_4H_9)+2C_4H_9OH \rightarrow TiCl_2(OC_4H_9)_2+C_4H_9Cl+H_2O$$
$$c)\quad 2C_4H_9-O-C_4H_9+TiCl_4 \rightarrow TiCl_2(OC_4H_9)_2+2C_4H_9Cl$$
$$d)\quad TiCl_2(OC_4H_9)_2 \rightarrow Ti(OH)_2Cl_2+2C_4H_8\ [31]$$

Seuls deux atomes de chlore sont déplacés dans le tétrachlorure de titane par des radicaux alcoxy provenant ici de l'éther-oxyde. Ce qui explique que l'oxyde de départ ne se transforme pas quantitativement en halogénure. Ceci est clair si l'on regarde les équations *a*), *b*) et *c*). Pour l'équation *d*), elle est expliquée par le fait que l'on obtient, par simple chauffage du résidu, le carbure éthylénique. Au point de vue pratique, la formation de ce carbure est facilitée en ajoutant de l'eau qui joue simultanément le rôle de solvant et celui de régulateur de température.

DEUXIÈME PARTIE

L'ACTION DU TÉTRACHLORURE DE TITANE SUR LES ACÉTALS

CHAPITRE PREMIER

$TiCl_4$ ET LES ACÉTALS SYMÉTRIQUES (TYPE I)

Section I : Le réarrangement du diéthyl acétal

Ayant étudié l'action de $TiCl_4$ sur les éthers-oxydes et partant du principe que les ponts oxygène sont sensibles à ce réactif, nous avons étendu l'action de $TiCl_4$ aux acétals. Nous pensions couper l'acétal et aboutir à des dérivés dichlorés. Or, il s'est avéré que la réaction se passe d'une façon inattendue.

En traitant 27 g de dibutyl acétal avec 19 g de $TiCl_4$ dans 100 g de dichloro-1,2 éthane, nous avons obtenu deux produits ayant les constantes suivantes :

a) Eb_{15} = 100°-105° C, $n_D^{21,6}$ = 1,4293 ;
b) Eb_{15} = 110°-115° C, $n_D^{21,6}$ = 1,4335.

Chacun des produits renfermait une fonction alcool, que nous avons pu doser par les méthodes ordinaires.

L'analyse élémentaire nous portait à croire que l'acétal se transformait en un alcoxy-alcool. Le manque de point d'ébullition fixe et les résultats des dosages nous font conclure à un mélange de deux produits

[30] *Progress in Inorg. Chemistry*, Ed. Albert Cotton, Intersc. Publ., 1960, vol. II, bibliog. abondante.
JENNINGS et coll., *J. C. S.*, 1936, 638-639.

[31] Walter BRANDENBERG, Conf. réaction analogue avec H_2B_3O, *J. Am. C. S.*, 1950, **72**, 3275.
Au cours de ce travail, nous avons été forcés de distinguer entre acétals symétriques et acétals mixtes, que nous appelons respectivement type I et type II. Les premiers sont les acétals formés de deux molécules d'alcool et d'une molécule d'aldéhyde correspondant. Les seconds sont constitués de deux molécules d'un même alcool et d'une molécule d'un aldéhyde ayant un nombre de carbones différent de celui de l'alcool.

qui s'entraînent l'un l'autre. Devant la complexité du problème, nous avons alors décidé de porter notre attention d'abord sur les acétals symétriques et nous avons choisi pour notre recherche de base le diéthyl acétal, qui devait, d'après nos hypothèses, donner un seul produit. C'est ce que nos expériences ont confirmé.

Mode opératoire

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un thermomètre et d'un agitateur, on place le $TiCl_4$ (1 mole) dilué dans du dichloro-1,2 éthane. Le mélange est très sérieusement refroidi dans la glace. L'acétal (2 moles) est versé goutte à goutte tout en maintenant une agitation vigoureuse. On remarque un échauffement. On règle donc le débit de façon à ce que la température ne dépasse pas 5° C. Une fois l'acétal introduit, on continue l'agitation durant 3 heures. La coloration passe du jaune au brun orange. La réaction terminée, on jette le contenu du ballon sur de la glace. On décante, neutralise avec une solution de bicarbonate de sodium et on distille sous vide après avoir chassé le solvant.

Par exemple 90 g de diéthyl acétal sont versés dans 100 g de dichloro éthane. Après la réaction, l'hydrolyse se fait, dans ce cas, avec le minimum de glace, le produit étant en partie soluble dans l'eau. Après l'élimination du solvant, on obtient par distillation un produit, dont les constantes sont les suivantes : Eb = 158°-160° C, $n_D^{19} = 1{,}4180$, $d^{18} = 0{,}90843$. Le rendement est de 20 p. 100.

Section II : Détermination de la structure

I. — Analyse fonctionnelle

Nous avons soumis le produit aux tests classiques pour la recherche des fonctions et des liaisons multiples, par exemple la 2 : 4 dinitrophénylhydrazone pour les aldéhydes et cétones ; le brome chloroformé pour la double, triple liaison, etc. Nous avons constaté que seuls le dosage de la fonction alcool et le dosage de Zeisel pour les groupes éthoxy donnèrent des résultats positifs. Il s'agirait donc d'un hydroxy-éther-oxyde, dont le poids moléculaire, trouvé par le dosage d'alcool est environ 120.

II. — Analyse élémentaire

L'analyse des éléments du produit donne les résultats suivants : C, 60,86 p. 100 ; H, 11,91 p. 100 ; O, 27,11 p. 100. La formule brute doit être donc $(C_6H_{14}O_2)_x$. D'après ces indices, nous pourrions envisager la structure du corps en question comme étant :

$$CH_3 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - CH_2 - OH.$$

Ceci s'accorderait avec le dosage d'alcool :

— P. M. calc. : 118. — Tr. : 120 avec l'analyse élémentaire et avec la R. M.

— Calc. p. 100 : C, 61,01 ; H, 11,88 ; O, 27,11. Tr. : C, 60,86 ; H, 11,91 ; O, 27,11.

— R. M. calc. : 32,958. — Tr. : 32,761.

Il s'agit encore de déterminer la position de la fonction alcool par rapport à la fonction alcoxy dans la molécule.

Position de la fonction alcool

L'éthoxy-alcool dont nous cherchons la structure pourrait se présenter sous 6 formes différentes :

a) $CH_3-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2-OH$, constantes inconnues.

b) $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-OC_2H_5$. $Eb_{740} = 145°$-147° C, $n_D^{20} = 1{,}4135$ [32].

c) $CH_3-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH_2-OH$ [33]. $Eb_{760} = 168°$ C, $n_D^{25} = 1{,}4155$; $Eb_{24} = 69°$ C, $n_D^{25} = 1{,}4125$.

d) $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-OC_2H_5$. Eb = 175°-178° C, $n_D^{20} = 1{,}4246$ [34].

e) $CH_3 - CH(OH) - CH(OC_2H_5) - CH_3$. $Eb_{109} = 83{,}5°$ C, $n_D^{25} = 1{,}4106$ [35].

f) $CH_2OH - CH_2 - CH_2 - CH_2OC_2H_5$. $Eb_{760} = 180°$-181° C, $n_D^{20} = 1{,}4253$ [36].

D'après les constantes physiques, on peut éliminer les hypothèses *b)*, *d)*, *e)*, *f)* parce qu'ayant des points d'ébullition et des indices de réfraction trop différents du nôtre.

Il nous restait donc *a)* et *c)* à préparer par synthèse pour les comparer avec notre éthoxy-alcool.

Nous avons préparé l'éthoxy-2 butanol-1 par la méthode suivante. Nous avons d'abord bromé l'acide butyrique à l'aide de P et Br_2 et isolé le bromure de

[32] RUSSEL, C. WATERS et VANDERWERF, *J. Am. C. S.*, 1954, **76**, 709-713.

[33] BOUVAULT et BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **31** (3), 1212.

[34] R. C. WATERS et VANDERWERF, *J. Am. C. S.*, 1954, **76**, 709-713.

[35] HELMCAMP et LUCAS, *J. Am. C. S.*, 1952, **74**, 951-954.

[36] GERSHON, SHUGAR et PAIST, *U. S. Pat.*, **2**, 605, 292.

l'acide bromobutyrique ([37]). Ce bromure était hydrogéné avec l'hydrure de lithium-aluminium ([38]). L'alcool α-bromé ainsi obtenu (Eb = 165° C) a été traité par l'éthylate de sodium selon la méthode de Williamson pour fixer les radicaux éthoxy, et ainsi nous avons isolé l'éthoxy-2 butanol-1. Le produit distillé trois fois a les constantes suivantes : $Eb_{760} = 147°\text{-}148°$ C, $n_D^{18} = 1{,}4145$.

Ce produit n'ayant pas les constantes du composé dont nous cherchons la structure, nous en avons éliminé la possibilité.

Nous avons alors préparé l'éthoxy-3 butanol-1 par la méthode suivante. A 90 g de butanediol-1-3 (1 mole) introduits dans un ballon à trois tubulures surmonté d'un réfrigérant étaient ajoutés 8 g de sodium (1/3 mole) en petits morceaux. Lorsque tout le sodium avait réagi, nous avons versé 36 g de bromure d'éthyle (1/3 mole) et nous avons chauffé le tout à reflux pendant 3 heures. Le liquide qui restait dans le ballon était ensuite séparé du précipité, lavé jusqu'à neutralité, séché sur sulfate de sodium. Nous avons ainsi obtenu un produit qui passait à 62-65 sous 18 mm. Redistillé à pression normale, le produit avait les constantes suivantes : $Eb_{756} = 160°\text{-}162°$ C, $n_D^{19,8} = 1{,}4173$. Cette fois-ci les constantes du produit de synthèse concordaient avec celles de notre composé. Nous avons soumis ces trois produits : l'éthoxy-2 butanol-1 (I), l'éthoxy-3 butanol-1 préparé à partir du butanediol-1-3 (II) et le produit de la réaction de $TiCl_4$ sur le diéthyl-acétal (III) à l'étude spectrale de l'absorption dans l'infrarouge. Les deux derniers produits (II) et (III) ont des spectres identiques, tous les deux ayant des bandes caractéristiques des alcools et des éthers-oxydes aliphatiques. La pureté des produits a été démontrée par le chromatogramme en phase gazeuse.

IV. — Étude spectrale

Tous les deux possèdent une bande intense vers 3 300 cm^{-1}, caractéristique des alcools primaires. Nous trouvons aussi dans les deux produits des bandes caractéristiques des éthers-oxydes vers 1 100 cm^{-1}. Ces bandes ne nous permettent pas toutefois d'exclure l'hypothèse de la présence d'un alcool secondaire, puisque la région d'absorption des alcools secondaires — celle qui les distingue des alcools primaires, c'est-à-dire 1 125-1 085 cm^{-1} — recouvre celle des éthers-oxydes 1 150-1 070 cm^{-1}. Il fallait donc chercher la confirmation de la présence de la fonction alcool primaire par des méthodes chimiques.

V. — Oxydation de l'alcool

Nous avons soumis les deux produits à l'oxydation par le mélange sulfo-chromique ([39]). Tous les deux, II et III, ont donné un même corps, ayant des constantes identiques : $Eb_{20} = 54°\text{-}56°$ C, $n_D^{18,8} = 1{,}4071$.

Il donne une 2-4-dinitrophényl hydrazone, F = 96° C. Ce corps a été reconnu comme un aldéhyde à sa propriété de réduire la liqueur de Fehling et de recolorer la fuchsine décolorée. Il s'agissait donc sans aucun doute de l'éthoxy-3 butanal-1, provenant d'un alcool primaire, l'éthoxy-3 butanol-1. Les résultats de l'analyse des dérivés 2-4-dinitrophénylhydrazones sont les suivants :

		C	H	N	O
Aldéhyde II	Calc. p. 100 :	48,69	5,40	18,95	27,02
	Tr. :	48,08	5,84	19,16	26,71
Aldéhyde III	Calc. p. 100 :	48,69	5,40	18,95	27,02
	Tr. :	48,68	5,58	19,15	26,87

Nous pouvons donc conclure que le produit obtenu par la réaction du tétrachlorure de titane sur le diéthyl-acétal est véritablement un alcoxy-alcool, la fonction alcool étant primaire et la fonction éther-oxyde en position β par rapport à la fonction alcool.

Ayant déterminé ainsi la structure de cet alcoxy-alcool, nous avons étendu la même réaction aux autres acétals symétriques et les résultats ont confirmé qu'il s'agit bien d'un réarrangement de l'acétal en alcoxy-alcool et que la réaction est générale. Nous pouvons donc écrire la réaction globale comme suit :

$$CH_3-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[TiCl_4]{} CH_3-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH_2OH$$

VI. — Position de la ramification

Toutefois, il nous restait à voir si, dans les essais sur les acétals plus lourds, par exemple le dibutyl butanacétal, l'alcoxy-alcool obtenu était en chaîne droite ou ramifiée. S'agissait-il d'un échange fonctionnel d'un des radicaux alcoxy de l'acétal en aldéhyde et ensuite en alcool primaire ? En fait, dans le cas simple de diéthyl-acétal, nous remarquons qu'un radical alcoxy provenant de l'acétal de départ s'est transformé pour fournir une chaîne droite se terminant par une fonction alcool primaire :

$$CH_3 - CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_3 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - CH_2OH.$$

([37]) *Ber.*, 1900, **33**, 2387.

([38]) WOODBURN et coll., *J. Am. C. S.*, 1949, **71**, 1710.

Nous sommes reconnaissant à M. Maitte d'avoir bien voulu nous fournir les spectres d'absorption dans l'infra-rouge ainsi que les chromatogrammes en phase gazeuse de nos produits.

([39]) A. HALASZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8** (5), 183.

Dans le cas de dibutyl butanacétal, avons-nous (I) ou (II) ?

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OC_4H_9)_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_3-CH_2OH \quad (I)$$

ou bien :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OC_4H_9)_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH. \quad (II)$$

La structure (II) nous ayant paru plus plausible, nous avons préparé par synthèse le butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 en suivant le schéma suivant :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow[NaOH]{} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CHO$$

$$\xrightarrow[(H)]{Raney\ Ni} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$$

$$\xrightarrow[C_4H_9Br]{Na} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH.$$

Nous avons d'abord préparé le butyraldol suivant la méthode proposée par Grignard et Vestermann [40a]. Elle consiste à aldoliser le butanal par une solution aqueuse de potasse à 15 p. 100 à la température de 6°-8° C. Le butyraldol ainsi obtenu est hydrogéné en présence de nickel de Raney sous pression, pour aboutir à l'éthyl-2 hexanediol-1-3. Sur ce diol, nous avons fait réagir le sodium. La proportion de sodium est calculée de façon à ne réagir qu'avec une seule fonction alcool. Sur ce mono-alcoolate, nous faisons réagir le bromure de butyle. Le produit obtenu après plusieurs distillations avait les constantes suivantes : $Eb_{18} = 127°-129°$ C, $n_D^{17} = 1{,}4385$.

Ce sont les constantes du produit obtenu par la réaction de $TiCl_4$ sur le dibutyl butanacétal. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de ces deux produits sont identiques. Il est donc évident que c'est la structure (II) que nous devons retenir et non la structure (I), dont le point d'ébullition est trop élevé pour satisfaire aux constantes du corps obtenu par l'action de $TiCl_4$. Il y a donc eu ramification en α du radical butoxy provenant de l'acétal. Nous verrons que cette ramification nous incitera à proposer un schéma passant par la forme aldéhyde.

Après avoir résolu le problème de la structure des produits obtenus par l'action de $TiCl_4$ sur le diéthyl acétal et sur le dibutyl butanacétal, nous avons étendu la réaction à d'autres acétals symétriques dont nous donnons les résultats ci-dessous.

Section III : Essais sur les acétals symétriques

Dipropyl propanacétal. — 32 g de cet acétal (2/10 mole) sont ajoutés pendant une heure à un mélange de 39 g de $TiCl_4$ (2/10 mole) et 100 g de dichloroéthane bien refroidi par un bain de glace, avec agitation mécanique. L'agitation était ensuite continuée pendant 4 heures. Après hydrolyse du complexe par de la glace pilée, lavage à l'eau et séchage, nous avons obtenu un produit dont les constantes sont les suivantes : $Eb = 193°-197°$ C, $n_D^{25} = 1{,}4281$.

P. M. par dosage d'alcool :
Calc. pour : $CH_3-CH_2-CH(OC_3H_7)-CH(CH_3)-CH_2OH$: 160. — Tr. : 157.
$d^{18,2}$: 0,89465. — R. M. calc. : 46,812. — Tr. : 46,382.

Le rendement est de 46 p. 100.

Dibutyl butanacétal. — 45 g de cet acétal mis à réagir avec 42 g de $TiCl_4$ dans 100 g de dichloroéthane ont donné 30,5 g de butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 :

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$$

dont les constantes sont les suivantes : $Eb_{15} = 127°-128°$ C, $Eb_{760} = 236°-240°$ C, $n_D^{22,2} = 1{,}4340$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,28 ; H, 12,87 ; O, 15,84. — Tr. : C, 70,40 ; H, 12,79 ; O, 16,09.
$d^{18,2}$: 0,87894. — R. M. calc. : 60,666. — Tr. : 60,317.

Dérivé 3-5-dinitro benzoate F = 86° C.

Le rendement en produit brut est de 70 p. 100.

L'aldéhyde obtenu par l'oxydation avec un mélange sulfochromique ($K_2Cr_2O_7$, acide H_2SO_4) a les constantes suivantes : $Eb_{12} = 115°$ C, $n_D^{21} = 1{,}4283$.

Diheptyl heptanacétal. — Nous avons fait réagir 33 g de cet acétal avec 19 g de $TiCl_4$ dans 80 g de dichloroéthane. Nous avons obtenu après le traitement habituel du mélange de la réaction le heptoxy-3 pentyl-2 nonanol-1 :

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\displaystyle OC_7H_{15}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH.$$

$Eb_{18} = 221°-223°$ C, $n_D^{23,1} = 1{,}4474$.
Le rendement est environ 40 p. 100.

[40a] GRIGNARD et VESTERMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 427.

CHAPITRE II

ESSAIS SUR LES ACÉTALS MIXTES (TYPE II)

Après les essais faits sur les acétals symétriques, c'est-à-dire les acétals où l'aldéhyde a le même nombre de carbones que l'alcool, nous avons étudié l'action du $TiCl_4$ sur les acétals mixtes, c'est-à-dire ceux où l'aldéhyde a un nombre de carbones différent de celui de l'alcool.

Dibutyl acétal. — 27 g d'acétal étaient mis à réagir avec 19 g du $TiCl_4$ dans 100 g du dichloroéthane. Nous avons suivi le même mode opératoire qu'avec les acétals symétriques. Nous avons obtenu, après les opérations habituelles, à la distillation deux produits dont la séparation s'avérait difficile, leurs points d'ébullition étant assez rapprochés.

a) **Premier palier.** — 7 g de butoxy-3 butanol-1 :

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH_2OH$$

de constantes connues [40b] : $Eb_{15} = 90^0$-95^0 C, $n_D^{22,5} = 1{,}4250$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,74 ; H, 12,33 ; O, 21,90. Tr. : C, 67,81 ; H, 12,41 ; O, 19,82.

Les résultats peu satisfaisants de l'analyse élémentaire s'expliquent par le fait de l'entraînement du produit supérieur.

Nous avons confirmé la structure de ce produit par la synthèse suivante. Nous avons d'abord préparé le mono-alcoolate de sodium du butanediol-1-3. Le sodium est ensuite remplacé par le radical butyle par le moyen du bromure de butyle selon la méthode de Williamson (voir la préparation de l'éthoxy-3 butanol-1, IIe partie, chap. Ier). Ce produit de synthèse avait les mêmes constantes que le premier produit de la réaction de $TiCl_4$ sur le dibutyl-acétal. $Eb_{15} = 90^0$-92^0 C, $n_D^{22} = 1{,}4240$.

b) **Second palier.** — 9 g de butoxy-3 éthyl-2 butanol-1 :

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH(C_2H_5)CH_2OH.$$

$Eb = 216^0$-220^0 C, $n_D^{21,6} = 1{,}4331$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,00 ; H, 12,64 ; O, 18,39. — Tr. : C, 69,51 ; H, 12,37 ; O, 17,90.
P. M. calc. : 174. — Tr. : 176,6.

Diheptyl acétal. — En faisant réagir 120 g de diheptyl-acétal en présence de 55 g de $TiCl_4$ dilué dans 150 g de dichloroéthane, nous avons obtenu comme nous l'attendions, deux produits dont les constantes sont les suivantes.

a) **Premier palier.** — 20 g de heptoxy-3 butanol-1 :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OC_7H_{15}}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH.$$

$Eb_{10} = 123^0$-125^0 C, $n_D^{17} = 1{,}436$.

$D_{18,5}$: 0,8657. — R. M. calc. : 56,02. — Tr. : 57,62.
P. M. calc. pour $C_{11}H_{24}O_2$: 188. — Tr. par dosage d'alcool : 184,3.

b) **Second palier.** — 10 g de heptoxy-3 pentyl-2 butanol-1 :

$$CH_3 - CH(OC_7H_{15}) - CH(C_5H_{11}) - CH_2OH$$

$Eb_{17} = 175^0$-176^0 C, $n_D^{21} = 1{,}4437$.

P. M. calc. : 258. — Tr. : 253,7.

La séparation des deux produits par simple distillation est toutefois difficile, puisque nous trouvons environ 20 g qui passent entre 123 et 176 sous un vide de 17 mm.

Diéthyl butanacétal. — 22 g de diéthyl-butanacétal mis à réagir avec 15 g de tétrachlorure de titane dilué dans 80 g de dichloroéthane donnent, après le traitement habituel, à la distillation deux produits dont les constantes sont les suivantes :

a) **Premier palier.** — 8 g d'éthoxy-3 hexanol-1 :

$$C_3H_7CH(OC_2H_5)CH_2CH_2OH$$

$Eb_{13} = 90^0$-95^0 C, $Eb_{760} = 195^0$-198^0 C, $n_D^{22,6} = 1{,}4270$.

P. M. calc. pour $C_8H_{18}O_2$: 146. Tr. : 149.

Nous avons confirmé la structure de ce produit par la synthèse suivante :

Nous avons d'abord préparé le triéthoxy-1,1,3 hexane en faisant réagir le vinyl-éthyl-éther sur le diéthyl-butanacétal en présence de BF_3 selon la méthode indiquée par Hoaglin et Hirsch [47c].

[40b] LICHTENBERGER et KIRCHER, *C. R.*, 1949, **229**, 1346.

$$CH_2 = CH - OC_2H_5 + C_3H_7CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_3H_7CH(OC_2H_5) - CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

Cet acétal-éther, hydrolysé par de l'acide sulfurique (à 5 p. 100) nous a fourni l'éthoxy-3 hexanal-1 ($Eb_5 = 90^\circ$ C) qui, par hydrogénation sous pression avec le nickel de Raney nous a donné un alcool qui a les mêmes constantes que le premier produit obtenu par l'action de $TiCl_4$ sur le diéthyl butanacétal. $Eb_{15} = 98^\circ$-100° C, $Eb_{760} = 195^\circ$-197° C, $n_D^{21} = 1{,}4262$.

b) **Second palier.** — 9 g d'éthoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 :

$$CH_3CH_2CH_2CH(OC_2H_5)CH(C_2H_5)CH_2OH$$

$Eb = 206^\circ$-209° C, $n_D^{18} = 1{,}4320$.

Nous avons identifié la structure de ce produit en le préparant par synthèse. Nous avons suivi le procédé déjà décrit dans le cas du butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 (II^e partie, chap. I^er) en substituant au radical butoxy le radical éthoxy. Les constantes de ce produit correspondent à celles du produit obtenu par action du $TiCl_4$: $Eb_{18} = 104^\circ$-106° C, $n_D^{21} = 1{,}4321$.

Diéthyl œnanthacétal. — 55 g de cet acétal mis à réagir avec 57 g de $TiCl_4$ dans 100 g de dichloroéthane nous ont donné, après le traitement habituel, à la distillation, deux produits distincts :

a) **Premier palier.** — 9 g d'éthoxy-3 nonanol-1

$$CH_3(CH_2)_5CH(OC_2H_5)CH_2CH_2OH$$

$Eb_{15} = 125^\circ$-128° C, $n_D^{26,8} = 1{,}4340$.

d^{18} : 0,8768. — R. M. calc. : 56,088. — Tr. : 56,22.
P. M. calc. : 188. — Tr. par dosage d'alcool : 185,3.
Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,21 ; H, 12,76 ; O, 17,03. — Tr. : C, 70,30 ; H, 12,68 ; O, 15,79.

Nous avons confirmé la structure de ce produit, en le préparant par synthèse à partir du vinyl-éthyl-éther et le diéthyl œnanthacétal (II^e partie, chap. II, synthèse de l'éthoxy-3 hexanol-1). L'éthoxy-3 *n*-nonanal ($Eb_{18} = 118^\circ$-120° C, $n_D^{21} = 1{,}4322$) obtenu par l'hydrolyse de l'éthoxy-3,1.1 nonane a fourni par l'hydrogénation catalytique avec nickel de Raney sous pression l'éthoxy-3 nonanol-1, $Eb_{20} = 129^\circ$-130° C, $n_D^{18} = 1{,}4372$.

b) **Second palier.** — 8 g d'éthoxy-3 pentyl-2 nonanol-1 :

$$CH_3 - (CH_2)_5 - CH(OC_2H_5) - CH(C_5H_{11})CH_2OH$$

$Eb_{18} = 170^\circ$-173° C, $n_D^{26,8} = 1{,}4432$.

P. M. calc. par dosage d'alcool : 258. — Tr. : 254,5.
Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,41 ; H, 12,40 ; O, 13,18. — Tr. : C, 73,54 ; H, 12,81 ; O, 11,86.

On remarquera la déficience en oxygène, mais on sait que ce phénomène est fréquent chaque fois que le dosage est effectué directement. La méthode par différence nous aurait donné des résultats bien plus satisfaisants.

Dilauryl œnanthacétal. — 17 g de dilauryl-œnanthacétal mis à réagir en présence de 10 g de $TiCl_4$ dilué dans 50 g de dichloroéthane nous a donné deux produits.

a) **Premier palier:** — 4 g de dodécanoxy-3 pentyl-2 nonanol-1 :

$$C_6H_{13}CH(OC_{12}H_{25}) - CH(C_5H_{11}) - CH_2OH.$$

$Eb_{18} = 245^\circ$-250° C.

b) **Second palier.** — 5 g de *n*.dodécanoxy-3 *n*.décyl-2 nonanol-1 :

$$C_6H_{13}CH(OC_{12}H_{25}) - CH(C_{10}H_{21}) - CH_2OH.$$

$Eb_{18} = 280^\circ$-285° C qui cristallise lentement après avoir été abandonné pendant un mois. Il est recristallisé dans l'alcool.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,5 ; H, 13,7 ; O, 6,8 — Tr. : C, 80,25 ; H, 13,37 ; O, 6,16.

Section II : Structure des produits obtenus des acétals mixtes

Il nous reste encore à établir la structure des deux produits que nous obtenons en général à partir des acétals mixtes, c'est-à-dire ceux dont l'aldéhyde a un nombre d'atomes de carbones différent de celui de l'alcool. Nous avons suggéré plus haut (II^e partie, chap. II) que le dibutyl acétal pourrait donner deux produits dont les structures seraient vraisemblablement les suivantes :

$$CH_3CH(OC_4H_9)(OC_4H_9) \rightarrow CH_3-CH(OC_4H_9)-CH_2-CH_2OH \quad (I)$$

$$CH_3-CH(OC_4H_9)-CH(C_2H_5)-CH_2OH \quad (II)$$

Nous avons identifié le produit (I) comme butoxy-3 butanol-1 en le préparant par synthèse à partir du butanediol-1,3. Nous avons suivi pour cela la méthode adoptée déjà pour la préparation de l'éthoxy-3 buta-

nol-1 à partir du butanediol-1,3 (IIe partie, chap. Ier) en substituant le radical butoxy à la place de l'éthoxy.

Pour le produit plus lourd (II), nous avons prouvé que sa structure correspondait à celle du butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 en le synthétisant suivant la méthode de Grignard et Vesterman citée plus haut (IIe partie, chap. Ier). Elle consiste à préparer l'éthyl-2 hexanediol-1-3 par la réduction du butyraldol et ensuite à fixer le radical butoxy en position 3 par la méthode de Williamson.

CHAPITRE III

HYPOTHÈSE DU MÉCANISME DU RÉARRANGEMENT

Nous proposons ci-dessous une explication de cette transformation des acétals en dérivés mono-alcoxy des diols-1-3, non décrite jusqu'à ce jour dans la littérature chimique.

Une première observation s'impose : c'est que la formation d'un alcool primaire à partir d'un acétal réclame nécessairement un stade intermédiaire d'aldéhyde. Cet aldéhyde se réduirait en alcool au cours de la réaction.

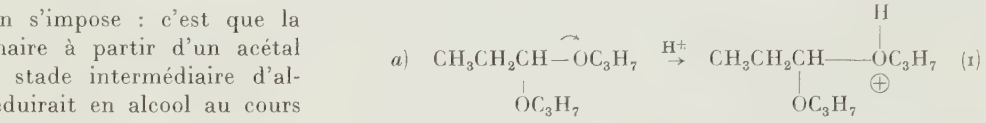
Une telle réduction en présence des alcoxydes métalliques, telle que l'isopropylate d'aluminium, n'est pas inconnue. C'est l'exemple classique de la réduction Meerwein-Ponndorf-Verley des composés carbonylés ([41]). Si $AlCl_3$ est capable de catalyser la réaction de Knoevenagel, d'effectuer la réaction de Friedel-Crafts et de couper les éthers-oxydes en leurs éléments générateurs, on voit, au cours de ce travail, que $TiCl_4$ lui est totalement comparable ([42]). Cette constatation s'étend aussi, nous l'avons vu ([43]), à la transformation des acétals en alcoxy-alcools. De là, à attribuer au dérivé alcoxy de titane le même caractère catalytique il n'y a qu'un pas. Nous pouvons donc admettre ici comme étape de la réaction un véritable échange fonctionnel.

La deuxième observation qui nous a guidé est que, dans la formation des acétals, il y a toujours un déshydratant approprié. Puisque le chlorure de titane peut être employé comme catalyseur dans cette réaction de formation des acétals ([44]), nous pouvons admettre qu'il peut aussi être un facteur de réversibilité. Ici, il libérerait une molécule d'alcool avec formation d'éther-oxyde éthylénique.

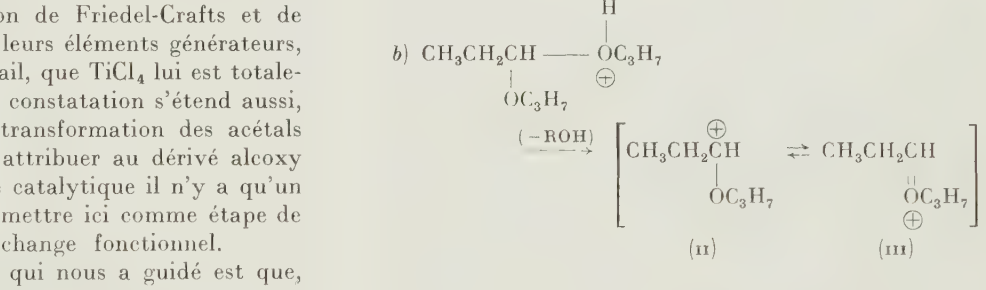
En résumé, deux rôles sont à attribuer au chlorure de titane dans notre réaction. Le premier sera de former l'éther-oxyde éthylénique à partir de l'acétal et de fournir un alcool. Le deuxième rôle sera d'effectuer l'échange fonctionnel en tant qu'alcoolate de titane.

Nous pouvons donc envisager la réaction comme suit.

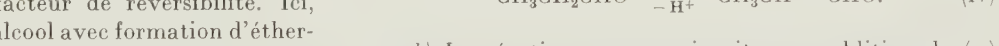
A un premier stade, il y aurait formation d'un hydrate d'acétal (I) :



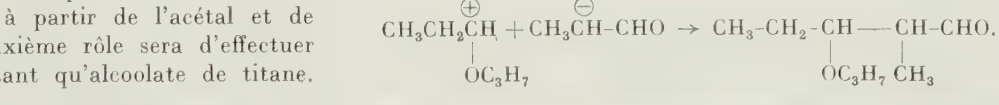
Il s'ensuivrait une désalcoolisation provoquée par $TiCl_4$ pour donner un éther-oxyde éthylénique, qui, en milieu acide, existerait sous deux formes mésomériques (II) et (III) :



c) Une trace d'aldéhyde libre et provenant de l'acétal perd un proton sous l'influence de $TiCl_4$:



d) La réaction se poursuivrait avec addition de (II) sur (IV) :



([41]) MEERWEIN, *Ann.*, 1925, **444**, 221 ; VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 537, 871.

([42]) MASTAGLI, GNANADICKAM et GARAT, *C. R.*, 1960, **250**, 4381-4382.

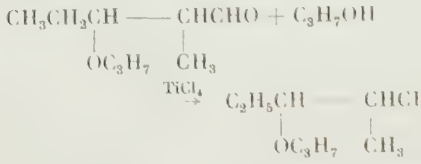
MASTAGLI, LAMBERT et HIRIGOYEN, *C. R.*, 1954, **249**, 1764-1765.

MASTAGLI, GNANADICKAM et LAMBERT, *C. R.*, 1962, **254**, 1295-1297.

([43]) MASTAGLI, GNANADICKAM et HIRIGOYEN, *C. R.*, 1962, **254**, 1445-1446.

([44]) Voir IIIe partie.

e) Un échange fonctionnel entre cet alcoxy-aldéhyde et l'alcool libéré dans la réaction *b)* par un mécanisme cyclique donnerait l'alcoxy alcool et l'aldéhyde correspondant à l'alcool :



L'aldéhyde ainsi régénéré pourrait recommencer la réaction *c)* et contribuer à la continuation de la réaction. Ceci expliquerait la raison pour laquelle on trouve deux alcoxy-alcools dans les acétals mixtes. Il y aurait concurrence entre deux aldéhydes libérés : l'aldéhyde provenant de l'acétal de départ et l'aldéhyde formé dans la réaction *e)* par échange fonctionnel avec l'alcool. Par exemple dans le cas du dibutyl acétal, il y aurait concurrence entre l'acétaldéhyde provenant de l'acétal par simple hydrolyse et le butyraldéhyde, produit de l'échange fonctionnel.

Dans les réactions *a)* et *b)* nous n'avons fait que suivre le mécanisme proposé par les auteurs, pour expliquer la formation des acétals, mais d'une façon réversible. Ce caractère bien connu de la réaction de formation des acétals en milieu acide justifierait une telle supposition.

Quelle que soit l'explication donnée au mécanisme de la réaction, la transformation elle-même de l'acétal en alcoxy-alcool est hors de doute, et nous a paru d'autant plus intéressant, que la synthèse de ce dernier s'est avérée difficile et exige plusieurs étapes. Nous pouvons espérer que d'autres recherches fourniront des études plus physico-chimiques pour définir avec une plus grande certitude le mécanisme exact de la réaction.

Les rendements des éthers-alcools, à partir du dibutyl acétal et du diéthyl butanacétal sont approximatifs, la séparation des produits finaux étant difficiles, à cause de la proximité de leurs points d'ébullition.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Acétal de départ	Éther-alcool obtenu	Constante	Rdt (p. 100)
Diéthyl acétal	Éthoxy-3 butanol-1	Eb : 158°-160° n_D^{19} : 1,4180	20
Dibutyl acétal	Butoxy-3 butanol-1	Eb_{15} : 90°-95° $n_D^{22,5}$: 1,425	25
	Butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1	Eb : 216°-220° $n_D^{21,6}$: 1,4331	33
Diheptyl acétal	Heptoxy-3 butanol-1	Eb_{10} : 123°-125° n_D^{17} : 1,436	18
	Heptoxy-3 pentyl-2 butanol-1	Eb_{17} : 175°-176° n_D^{21} : 1,4437	17
Dipropyl propanacétal	Propoxy-3 méthyl-2 pentanol-1	Eb : 193°-197° n_D^{25} : 1,4281	45
Diéthyl butanacétal	Éthoxy-3 hexanol-1	Eb : 178°-182° n_D^{22} : 1,4280	34
	Éthoxy-3 éthyl-2 hexanol-1	Eb : 206°-209° n_D^{18} : 1,4320	36
Dibutyl butanacétal	Butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1	Eb : 236°-240° $n_D^{22,2}$: 1,434	70
Diéthyl œnanthacétal	Éthoxy-3 nonanol-1	Eb_{15} : 125°-128° $n_D^{26,8}$: 1,4342	17
	Éthoxy-3 pentyl-2 nonanol-1	Eb_{18} : 170°-173° $n_D^{26,8}$: 1,4432	16
Diheptyl œnanthacétal	Heptoxy-3 pentyl-2 nonanol-1	Eb_{18} : 221°-223° $n_D^{23,1}$: 1,4474	40
Dilauryl œnanthacétal	Dodécanoxy-3 décyl-2 nonanol-1	Eb_{18} : 280°-285° F : 46°	25

TROISIÈME PARTIE

L'ACTION DE TÉTRACHLORURE DE TITANE SUR UN MÉLANGE D'ALDÉHYDE ET D'ALCOOL

FORMATION D'ÉTHERS-ALCOOLS, D'ACÉTALS ET DE BIS-ACÉTALS

Après nos essais précédents sur divers acétals, il nous a paru intéressant d'aboutir aux éthers-alcools, non pas en partant des acétals, mais directement de leurs éléments générateurs : l'aldéhyde et l'alcool. Pourrait-on obtenir, par exemple, le butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1 par l'addition de $TiCl_4$ à un mélange d'aldéhyde butylique et d'alcool correspondant et vérifier ainsi l'équation suivante :

$$C_3H_7CHO + C_4H_9OH \rightarrow C_3H_7CH(OC_4H_9)CH(C_2H_5)CH_2OH$$

Nous avons constaté au cours de nos expériences

que si on emploie une faible quantité de $TiCl_4$, par exemple 5 p. 100 du poids de l'aldéhyde, nous aboutissons surtout à un acétal et à un *bis*-acétal. Si, par contre, nous employons une quantité de $TiCl_4$ égale à celle de l'aldéhyde, c'est la formation d'éther-alcool qui prédomine.

Section I : Préparation d'éthers-alcools

Voici le mode opératoire suivi à cet effet. On place dans un tricol refroidi extérieurement par un bain de glace muni d'un décanteur et d'un agitateur, 95 g (0,5 mole) de $TiCl_4$ dissous dans 150 g de dichloroéthane. 72 g (1 mole) de *n*.butanal et 74 g (1 mole) de *n*.butanol placés dans le décanteur sont ajoutés goutte à goutte, tout en agitant le mélange dans le ballon. Une fois l'addition terminée, l'agitation est continuée pendant 4 heures encore, la température du mélange étant maintenue à 10° C.

Le mélange est ensuite jeté sur de la glace pilée, la couche organique lavée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et distillée. Nous avons obtenu à la distillation deux produits :

a) 10 g de dibutyl butanacétal, Eb_{20} 102°-103° C $n_D^{20} = 1,4203$.

b) 43 g de butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1, $Eb_{20} = 126°$-128° C, $n_D^{20} = 1,4356$.

Nous avons retrouvé 3-4 g d'éthyl hexénal et une faible quantité de résine à la fin de la distillation.

Une deuxième expérience avec 58 g de propanal et 60 g de propanol en présence de 95 g de $TiCl_4$ selon le même mode opératoire que ci-dessus nous a donné :

a) 12 g d'acétal (dipropyl propanacétal), Eb = 163°-165° C, $n_D^{20} = 1,4050$.

b) 37 g de propoxy-3 méthyl-2 pentanol-1, Eb = 194°-197° C, $n_D^{22} = 1,4290$.

Section II : La préparation des acétals

Ayant constaté la formation des acétals lorsqu'on traite un mélange d'aldéhyde et d'alcool avec du $TiCl_4$, nous avons cherché à améliorer le rendement en acétal. Ce qui nous a permis de mettre au point une méthode satisfaisante de préparation d'acétals, dont nous avions besoin pour nos réactions.

Mode opératoire

Nous avons suivi deux méthodes : à froid et à chaud ; et dans l'ensemble, les rendements nous paraissent satisfaisants, ceux de la méthode à froid étant en général meilleurs que ceux de la méthode à chaud.

a) **Méthode à chaud.** — Elle consiste à ajouter à l'alcool (2 moles) environ 5 p. 100 de son poids de $TiCl_4$ en refroidissant le ballon et ensuite à ajouter lentement l'aldéhyde (1 mole) bien refroidi dans un bain de glace. Une fois l'addition terminée, le mélange est chauffé à reflux au bain-marie, la température étant maintenue à 55°-60° C, pendant une heure. Un chauffage prolongé entraîne des résinifications importantes. Le mélange est lavé avec une petite quantité de bicarbonate jusqu'à neutralité, séché sur chlorure de calcium et distillé.

b) **Méthode à froid.** — Elle consiste à ajouter à l'alcool (2 moles) environ 5 p. 100 de son poids de $TiCl_4$ et ensuite ajouter lentement l'aldéhyde (1 mole), le tout étant bien refroidi pendant l'addition par un bain de glace. Le mélange est abandonné pendant 48 heures, et ensuite traité avec de l'eau, lavé jusqu'à la neutralité, séché sur chlorure de calcium et distillé.

Nous donnons ci-dessous les rendements en acétal obtenus par les deux méthodes.

Aldéhyde	Alcool	Acétal (p. 100)	
		à chaud	à froid
Acétaldéhyde	Méthanol	néant	néant
	Éthanol	néant	néant
	Butanol	25	45
	Pentanol	35	50
	Heptanol	46	60
Butanal	Méthanol	28	33
	Éthanol	30	48
	Butanol	46	80
	Heptanol	45	75
Heptanal	Méthanol	45	65
	Éthanol	48	65
	Propanol	45	60
	Butanol	46	70

Section III : La formation des bis-acétals

C'est dans une expérience faite avec 74 g de *n*.butanol, 72 g de *n*.butanal et 5 g de $TiCl_4$ en vue de préparer le dibutyl butanacétal, que nous avons trouvé, outre les 83 g de l'acétal, 10 g d'un deuxième produit, dont les constantes ne correspondaient, ni à celles de l'acétal, ni à celles de l'alcoxy-alcool (le butyl-3 éthyl-2 hexanol). Voici les constantes physiques de ce nouveau produit : $Eb_{20} = 148^0$-149^0 C, $n_D^{18} = 1{,}4393$, $d_{18,5} = 0{,}89595$.

L'analyse fonctionnelle indique l'absence de fonction alcool et d'acide et de groupe carbonylé libre. On obtient cependant par action du sulfate de la 2-4-dinitrophénylhydrazine la 2-4-dinitrophénylhydrazone du butanal, F = 121° C.

D'autre part, l'analyse élémentaire nous a conduit à supposer pour ce corps la formule brute suivante :

$C_{16}H_{34}O_3$: Calc. p. 100 : C, 70,70 ; H, 12,41 ; O, 17,52. - Tr. : C, 71,05 ; H, 11,55 ; O, 17,84.
R. M. calc. : 80,663. — Tr. : 80,555.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge a non seulement confirmé l'absence des groupes hydroxylés et carbonylés libres, mais a indiqué la présence d'un groupe éther-oxyde. La bande caractéristique des éthers-oxydes dans la région 1 150-1 080 cm^{-1} que nous avons trouvée dans les éthers-alcools apparaît ici, mais comme un doublet. Ceci est en accord avec l'observation faite par Tschamler et Leutner, selon laquelle les éthers-oxydes possédant le groupe C—O—C—O—C ont un doublet d'absorption dans cette région ([45]).

D'après ces constatations, nous pouvons attribuer à ce corps la structure suivante : α-α'-*bis*-butoxy dibutyl éther :

$$CH_3CH_2CH_2CH(OC_4H_9) - O - CH(OC_4H_9)CH_2CH_2CH_3$$

Elle expliquerait le fait que ce corps absorbe le brome avec évolution de HBr.

$$C_3H_7CH(OC_4H_9) - O - CH(OC_4H_9) - C_3H_7 + Br_2 \rightarrow C_3H_7C(Br)(OC_4H_9) - O - C(Br)(OC_4H_9) - C_3H_7 + 2HBr.$$

A la distillation du produit traité par le brome, on obtient le bromure de butyle, ce qui pourrait s'expliquer par la coupure de l'éther-oxyde par le HBr naissant.

***Bis*-éthoxy dibutyl éther-oxyde.** — Un résultat analogue a été obtenu à partir du *n*.butanal et de l'alcool éthylique. 36 g de *n*.butanal et 23 g d'alcool éthylique abandonnés en présence de 5 g de $TiCl_4$ pendant 48 heures ont donné, après lavage jusqu'à neutralité et séchage, à la distillation 23 g de diéthyl butanacétal (Eb = 141°-143° C) et 7 g de *bis*-éthoxy dibutyl éther-oxyde :

$$C_3H_7CH(OC_2H_5) - O - CH(OC_2H_5) - C_3H_7$$

Eb = 220°-223° C, $n_D^{27,5} = 1{,}4183$.

Malgré plusieurs essais, nous n'avons pas réussi à préparer le α-α'-*bis*-heptoxy diheptyl éther-oxyde.

Hypothèses du mécanisme de la réaction

Trois explications sont plausibles. La première s'appuie sur le fait que la nature fournit des oses ayant des structures similaires :

$$CH_2(OH)CHCH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(O-)O - CHCH(OH)CH(OH)CH(OH)CHCH_2OH.$$

Dans ce cas, nous admettrions le passage de l'hémiacétal selon l'équation suivante :

$$R-CH(OR)-O\,H\;HO-CH(OR)-R \rightarrow R-CH(OR)-O-CH(OR)-R$$

La deuxième explication s'inspire du travail de Laatsch et Geuther ([46]). Ces auteurs ont abouti aux dérivés alcoxylés du diéthyl éther-oxyde en partant de l'acétaldéhyde, par l'intermédiaire du α-α'-dichloro diéthyl éther-oxyde, qui s'obtient par l'action de HCl sec sur l'aldéhyde.

$$2\,CH_3CHO + 2\,HCl \rightarrow CH_3 - CH(Cl) - O - CH(Cl) - CH_3.$$

C'est la réduplication de la réaction bien connue de la chlorométhylation :

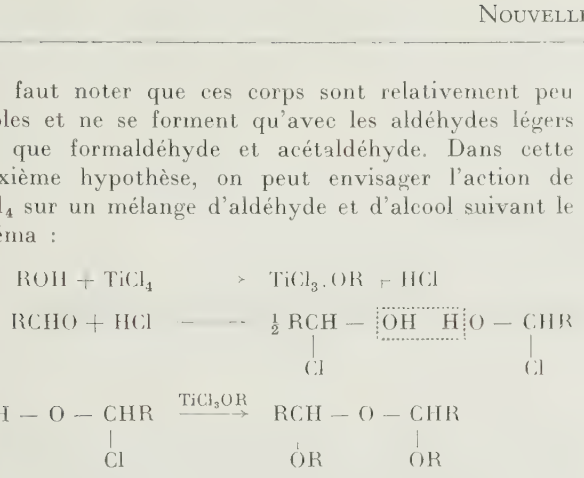
$$CH_3CHO + HCl \rightarrow CH_3 - CH(Cl) - OH$$

$$CH_3 - CH(Cl) - OH + ROH \rightarrow CH_3 - CH(Cl) - OR$$

([45]) TSCHAMLER et LEUTNER, *Monatsh.*, 1952, **83**, 1502.

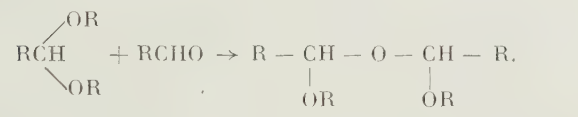
([46]) LAATSCH et GEUTHER, *Annalen*, 1898, **218**, 13.

Il faut noter que ces corps sont relativement peu stables et ne se forment qu'avec les aldéhydes légers tels que formaldéhyde et acétaldéhyde. Dans cette deuxième hypothèse, on peut envisager l'action de $TiCl_4$ sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool suivant le schéma :

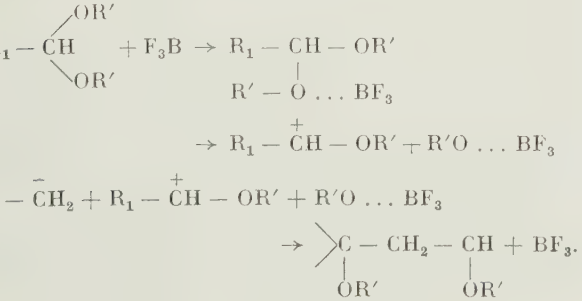


La troisième explication, qui nous paraît la plus plausible, trouve des arguments dans le mécanisme proposé par les auteurs pour la réaction de Canizzaro ([47a]). La première étape, selon ces auteurs, serait la formation d'un composé du type semi-acétal à partir d'une molécule d'aldéhyde et d'une molécule d'un hydrate d'aldéhyde :

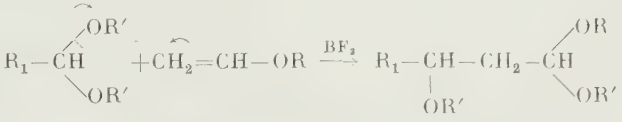
Dans notre cas précis, ce ne serait pas l'hydrate de l'aldéhyde, mais son acétal qui réagirait suivant le schéma :



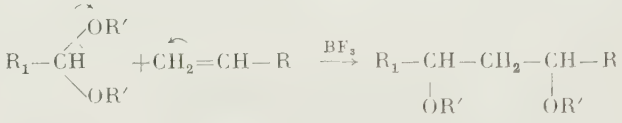
Un tel mécanisme n'est pas sans analogie avec celui proposé par R. Paul et S. Tchelitcheff ([47b]) pour expliquer la condensation des acétals avec les carbures éthyléniques.



Nous constatons ainsi une certaine ressemblance entre les doubles liaisons d'un carbure éthylénique, d'un éther éthylénique et d'un groupe carbonylé dans leur réactivité vis-à-vis d'un acétal. Ce que Hoaglin et Hirsch ont accompli avec le vinyl-éthyl-éther, et R. Paul avec les carbures éthyléniques, nous l'avons fait avec les aldéhydes. Hoaglin, Hirsch ([47c]) :



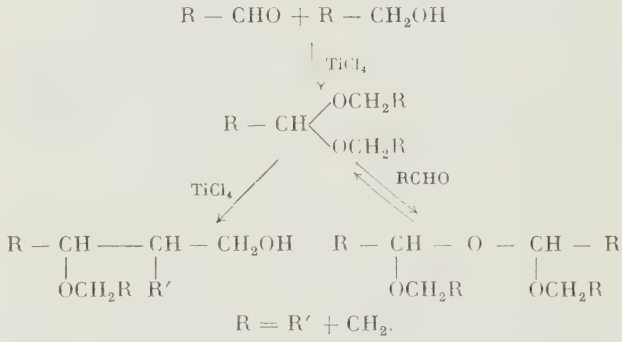
R. Paul, S. Tchelitcheff ([47b]) :



Mastagli, Gnanadickam :

Tous ces indices convergent vers la conclusion que nous sommes en présence d'un α-α'-*bis*-alcoxy-éther-oxyde ou *bis*-acétal, qui se forme en marge de la formation de l'acétal.

Nous pouvons donc affirmer qu'un aldéhyde et un alcool réagissent en présence de $TiCl_4$ de trois façons différentes, pour donner soit un acétal, soit un *bis*-acétal, soit enfin un alcoxy-alcool. Le tableau d'ensemble ci-dessous résumera nos constatations.



Nous donnons dans le tableau ci-dessous le résultat des expériences avec diverses proportions de butanal et de butanol. Il confirme le schéma proposé ci-dessus.

Aldéhyde (g)	Alcool (g)	$TiCl_4$ (g)	Acétal (p. 100)	*bis*-Acétal (p. 100)	Alcoxy-alcool (p. 100)
72	148	5	76	traces	néant
72	74	20	60	22	traces
72	148	20	51	8	néant
72	74	95	10	traces	43

([47a]) MEERWEIN et SCHMIDT, *Annalen*, 1925, **444**, 221.
([47b]) R. PAUL, *Tchelitcheff*, 1951, **18** (3), 125.
Thèse C. GNANADICKAM, 1962 (*c.*).
([47c]) HOAGLIN et HIRSCH, *J. Am. C. S.*, 1949, **71**, 3468.

QUATRIÈME PARTIE

LA CONDENSATION DE KNOEVENAGEL EN PRÉSENCE DE TÉTRACHLORURE DE TITANE

Considérations générales

La condensation de Knoevenagel consiste à faire réagir un aldéhyde ou une cétone aliphatique ou aromatique avec des composés renfermant un groupe méthylène activé par des groupes carbonyles ou d'autres fonctions. Un exemple typique serait la condensation de la benzaldéhyde avec le malonate d'éthyle. On peut obtenir soit des dérivés mono :

$$C_6H_5CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH = C(COOC_2H_5)_2$$

soit des dérivés *bis* du malonate d'éthyle :

$$C_6H_5CHO + 2CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH\begin{matrix}CH(COOC_2H_5)_2\\CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

suivant qu'une ou deux molécules de celui-ci prennent part dans la réaction.

C'est essentiellement une condensation aldolique suivie en général d'une déshydratation de l'aldol. Knoevenagel a opéré ces condensations en se servant de l'ammoniaque ou des amines primaires ou secondaires, surtout de la pipéridine comme catalyseurs ([48]).

Verley introduisit une modification qui améliora les rendements en utilisant la pyridine comme base et solvant ([49]). Mais, dans l'ensemble, ces réactions étaient supposées être catalysées par des bases, bien que l'on sût depuis longtemps que l'aldolisation était effectuée par les acides. La condensation de l'acétone sur elle-même pour donner l'oxyde de mésityle ([50]) ou le mésitylène ([51]) est un cas bien connu de l'aldolisation en présence d'acides.

Mais c'est Breslow et Hauser qui ont, pour la première fois, étudié systématiquement et montré ([52]) que plusieurs de ces réactions peuvent être effectuées par des catalyseurs acides comme BF_3, $AlCl_3$, ou HCl. La similitude de $TiCl_4$ à $AlCl_3$ et BF_3 dans la réaction de Friedel-Crafts ([53]) nous a donné l'idée de l'essayer comme catalyseur de la réaction de Knoevenagel. Les résultats que nous donnons ci-dessous montrent que le tétrachlorure de titane est véritablement un catalyseur acide et peut servir à effectuer les condensations de Knoevenagel ([54]).

Méthode générale de travail

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, on place un mélange d'aldéhyde (1/10 mole) et d'ester (1/5 mole) avec le double de leur volume de dichloroéthane comme solvant. Le tout est refroidi par un bain de glace, et l'on ajoute goutte à goutte en agitant le chlorure de titane (1/5 mole) dilué dans quatre fois son volume de dichloroéthane. On laisse ensuite revenir à la température ambiante. On arrête l'agitation et on laisse en contact pendant 12 heures environ. On jette ensuite le contenu du ballon sur de la glace. On sépare la couche organique, on la lave jusqu'à neutralité et on sèche le produit sur sulfate de sodium. On chasse le solvant par distillation à pression ordinaire et ensuite on distille sous vide.

Dans presque tous les cas, on retrouve deux produits de condensation, soit d'une molécule d'aldéhyde avec une molécule d'ester, soit d'une molécule d'aldéhyde avec deux molécules d'ester. Les rendements, calculés sur la quantité d'aldéhyde qui a réagi, sont en général satisfaisants.

Nous avons étudié la condensation de chacun des trois esters suivants : le malonate d'éthyle, l'acétyl acétate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle successivement avec l'hexanal, l'heptanal et le benzaldéhyde.

([48]) KNOEVENAGEL, *Ber.*, 1898, **31**, 2598.
([49]) VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **21**, 413-414.
([50]) FREER et LACHMAN, *J. Am. C. S.*, 1897, **19**, 887.
([51]) ADAMS et HUFFORD, *Organic Syntheses*, vol. II, 41.
([52]) BRESLOW et HAUSER, *J. Am. C. S.*, 1940, **62**, 2385.
([53]) MASTAGLI et coll., *C. R.*, 1959, **249**, 1764-1765.
([54]) MASTAGLI et coll., *C. R.*, 1962, **254**, 1295-1297.

CHAPITRE PREMIER

RÉACTIONS AVEC LE MALONATE D'ÉTHYLE

1° Condensation avec l'hexanal

40 g de malonate d'éthyle redistillé sont mélangés avec 15 g d'hexanal et 90 g de dichloroéthane et placés dans un tricol muni d'un agitateur. On ajoute à ce mélange 40 g de $TiCl_4$ dilué dans 150 g de dichloroéthane, en refroidissant bien le ballon. Une fois l'addition terminée, on laisse revenir le mélange à la température ambiante, et on l'abandonne pendant 12 heures. Après hydrolyse, lavage et séchage, la distillation des produits de la réaction, une fois le solvant éliminé, donnait :

a) 16 g de mono-hexylidène malonate d'éthyle :

$$C_5H_{11}CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_5H_{11}CH = C(COOC_2H_5)_2$$

de constantes connues [55] : $Eb_{21} = 162°\text{-}164°$ C, $n_D^{17} = 1{,}4480$.

b) 4 g du dérivé *bis*, de constantes connues [56] :

$$C_5H_{11}CHO + 2CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_5H_{11}CH\begin{matrix}\diagup CH(COOC_2H_5)_2\\ \diagdown CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

$Eb_{22} = 235°\text{-}236°$ C, $n_D^{18} = 1{,}4500$.

Le rendement total, calculé sur l'aldéhyde qui a réagi, est de 50,5 p. 100.

2° Condensation avec l'heptanal

40 g de $TiCl_4$ dilués dans 150 g de dichloroéthane sont ajoutés à un mélange refroidi de 15 g d'heptanal et 40 g de malonate d'éthyle. Le complexe formé est hydrolysé avec de la glace, lavé jusqu'à neutralité et séché sur sulfate de sodium. La distillation nous a donné :

a) 11 g de mono-heptylidène malonate d'éthyle :

$$C_6H_{13}CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_{13}CH = C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

dont les constantes sont les suivantes [57] : $Eb_{22} = 174°\text{-}176°$ C, $n_D^{18} = 1{,}4480$.

b) 9 g de dérivé *bis* :

$$C_6H_{13}CHO + 2CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_{13}CH\begin{matrix}\diagup CH(COOC_2H_5)_2\\ \diagdown CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

de constantes connues [56] : $Eb_{25} = 224°\text{-}226°$ C, $n_D^{18} = 1{,}4510$.

3° Condensation avec la benzaldéhyde

A un mélange de 40 g de malonate d'éthyle et de 11 g de benzaldéhyde dans 100 g de dichloroéthane sont ajoutés goutte à goutte pendant une heure 40 g de $TiCl_4$ dilué dans 150 g de dichloroéthane, tout en maintenant l'agitation pendant l'addition. Après le traitement habituel du mélange de la réaction, nous avons obtenu à la distillation finale :

a) 12 g de monobenzylidène malonate d'éthyle :

$$C_6H_5CH = C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

de caractéristiques connues [56] : $Eb_{13} = 188°\text{-}192°$ C, $n_D^{20} = 1{,}5358$.

b) 14 g de dérivé *bis* :

$$C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup CH(COOC_2H_5)_2\\ \diagdown CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

$Eb_{15} = 230°\text{-}238°$ C. La quantité totale de l'aldéhyde qui a réagi est de 74 p. 100.

[55] COPE, *J. Am. C. S.*, 1941, **63**, 3454.
[56] ANDRIC, *Thèse Univ. Paris*, 1960.
[57] WOJCIK et ADKINS, *J. Am. C. S.*, 1934, **56**, 2424.

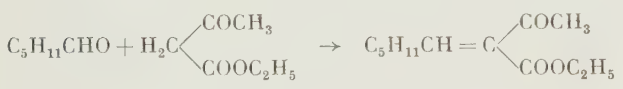
CHAPITRE II

RÉACTIONS AVEC L'ACÉTYL ACÉTATE D'ÉTHYLE

1° Condensation avec l'hexanal

35 g d'hexanal et 91 g d'acétyl acétate d'éthyle mis à réagir en présence de 35 g de $TiCl_4$ dans 150 g de dichloroéthane pendant 12 heures nous ont donné après le traitement habituel, les produits suivants :

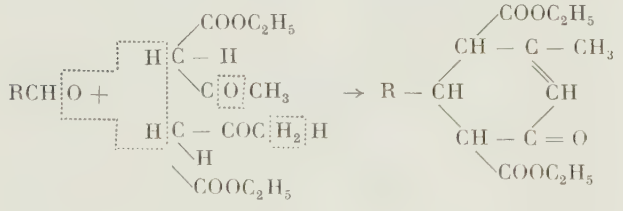
a) 10 g de mono-hexylidène acétyl acétate d'éthyle :



$Eb_{15} = 140°\text{-}145°$ C, $n_D^{27} = 1{,}4527$.

b) 28 g de *bis*.

Dans le cas de la réaction de l'aldéhyde avec deux molécules d'acétyl acétate d'éthyle pour former le dérivé *bis*, il se forme une cyclisation selon l'équation suivante :



$Eb_{12} = 204°\text{-}207°$ C, $n_D^{24} = 1{,}4750$.

Nous avons saponifié le diester cyclique par de la potasse aqueuse suivant la méthode indiquée par Knoevenagel pour l'heptylidène *bis*-acétyl acétate d'éthyle ([57b]). La décarboxylation nous a fourni la cétone pentyl-5 méthyl-3 hexène-2 one-1, dont les constantes sont les suivantes : $Eb_{18} = 162°\text{-}164°$ C, $n_D^{21} = 1{,}4790$. Le dérivé 2-4-dinitrophénylhydrazone, F = 121° C.

P. M. par oximation calculé : 180. — Tr. : 176,8.

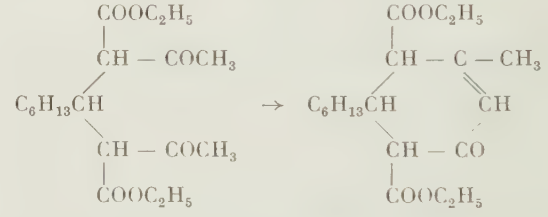
2° Condensation avec l'heptanal

42 g d'heptanal et 98 g d'acétyl acétate d'éthyle sont mis à réagir en présence de 40 g de $TiCl_4$ dans 200 g de dichloroéthane. Nous avons obtenu après le traitement habituel, par la distillation :

a) 31 g de mono-heptylidène acétyl acétate d'éthyle :

$Eb_{12} = 165°\text{-}168°$ C, $n_D^{25} = 1{,}4544$.

b) 29 g du dérivé *bis* (cyclisé) :



$Eb_{12} = 201°\text{-}207°$ C, $n_D^{24} = 1{,}4750$. Le rendement est de 81 p. 100.

3° Condensation avec la benzaldéhyde

22 g de benzaldéhyde et 50 g d'acétyl acétate d'éthyle dilués dans 150 g de dichloroéthane sont mis à réagir en présence de 38 g de $TiCl_4$. Après l'hydrolyse, le lavage jusqu'à neutralité et le séchage sur sulfate de sodium, la distillation nous a donné :

a) 14 g de mono-benzylidène acétyl acétate d'éthyle :

$Eb_{15} = 185°\text{-}191°$ C, F = 59° C (cristallisé dans l'alcool).

b) 6 g du dérivé *bis* (cyclisé) : $Eb_{15} = 205°$ C, F = 157° C.

([57b]) KNOEVENAGEL, *Ann.*, 1895, **288**, 342.

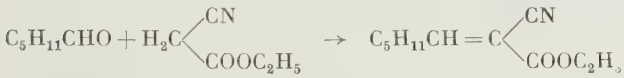
CHAPITRE III

RÉACTIONS AVEC LE CYANACÉTATE D'ÉTHYLE

1° Condensation avec l'hexanal

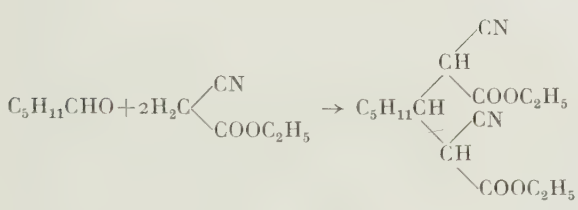
25 g d'hexanal sont mélangés avec 50 g de cyanacétate d'éthyle ; et à ce mélange on ajoute 20 g de $TiCl_4$ dans le dichloroéthane, tout en refroidissant et agitant le mélange ester-aldéhyde. Après 12 heures de contact et hydrolyse, lavage, séchage comme décrit ci-dessus, nous avons obtenu par distillation :

a) 10 g de mono-hexylidène cyanacétate d'éthyle :



Eb_{16} = 143°-146° C, n_D^{15} = 1,4560 [56].

b) 3 g du dérivé *bis* :



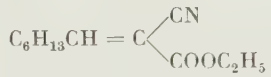
Eb_{16} = 194°-196° C, n_D^{15} = 1,4850.

Le rendement est de l'ordre de 25 p. 100.

2° Condensation avec l'heptanal

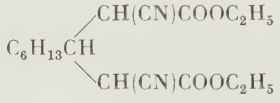
28 g d'heptanal mis à réagir avec 56 g de cyanacétate d'éthyle en présence de 28 g de $TiCl_4$ nous ont donné, après le traitement habituel d'hydrolyse avec de la glace, lavage jusqu'à neutralité et séchage sur sulfate de sodium, les produits suivants à la distillation :

a) 17 g de mono-heptylidène cyanacétate d'éthyle :



dont les caractéristiques connues [56] sont : Eb_{15} = 155°-157° C, n_D^{28} = 1,4513.

b) 4 g du dérivé heptylidène *bis*-cyanacétate d'éthyle :



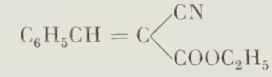
Eb_{16} = 204°-207° C, n_D^{28} = 1,4665.

Le produit recristallisé dans l'alcool : F = 98° C. Le rendement total est de 38 p. 100.

3° Condensation avec la benzaldéhyde

24 g de benzaldéhyde étaient mis à réagir avec 52 g de cyanacétate d'éthyle en présence de 24 g de $TiCl_4$ dilué dans 150 g de dichloroéthane. Après le traitement habituel, nous avons obtenu à la distillation finale :

a) 18 g de mono-benzylidène cyanacétate d'éthyle :



de constantes connues : Eb_{20} = 200°-202° C. F = 48° C après cristallisation dans l'alcool [56]. Le rendement est de 40 p. 100.

Dans cette expérience, nous n'avons pas pu isoler le dérivé benzylidène *bis*-cyanacétate d'éthyle. Des essais tentés sur le furfural n'ont donné que des résines sans qu'on puisse isoler des dérivés mono ou *bis*. Le noyau furannique est trop sensible à l'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction.

CHAPITRE IV

LE MÉCANISME DE LA RÉACTION

Depuis que Breslow et Hauser ont montré ([58]) que la réaction de Knoevenagel et d'autres de type « aldol » peuvent être effectuées par des catalyseurs acides comme BF_3, $AlCl_3$, nous pouvons supposer que la réaction en présence de $TiCl_4$ suit le même schéma que BF_3. Ceci est d'autant plus plausible que le caractère acide de $TiCl_4$ est bien reconnu par les auteurs. « Certains halogénures, dit Gould ([59]), dans lesquels l'atome central peut contenir plus d'un octet d'électrons peuvent manifester des propriétés acides. C'est ainsi que le tétrachlorure d'étain se complexe avec l'éthanol pour former un complexe d'addition $SnCl_4.2C_2H_5OH$, tandis que le tétrachlorure de titane forme des complexes d'addition avec les éthers-oxydes à basse température. Bien que la structure du tétrachlorure d'étain et de titane permette de placer ceux-ci dans la même catégorie (neutre) que le tétrachlorure de carbone, il faut noter que dans le cas de l'étain et du titane, il se trouve des orbites « *d* » vides qui possèdent des énergies relativement faibles. Ces orbites peuvent être utilisées à la formation de liaisons avec des molécules donneurs. »

Nous sommes donc conduit à suivre le schéma proposé dans le cas de BF_3 et envisager le mécanisme de la réaction comme suit :

a) $R-CHO \xrightarrow{TiCl_4} R-\overset{\oplus}{C}HO-\overset{\ominus}{T}iCl_4.$

b) $R-\overset{\oplus}{C}HO-\overset{\ominus}{T}iCl_4 + H-HC(COOC_2H_5)_2$

$$\xrightarrow{H^-} R-CHO-\overset{\ominus}{T}iCl_4 \quad (HC(COOC_2H_5)_2)$$

$$\xrightarrow[-HO.TiCl_4]{} R-CH=C(COOC_2H_5)_2. \quad (I)$$

Dans les conditions acides, (I) subit une réaction de Michael avec une deuxième molécule d'ester. Les étapes de cette réaction sont les suivantes :

c) $R-CH=C(C(=O)-OR)(C(=O)-OR)$

$$\xrightarrow{+H^+} \left[R-\overset{\oplus}{C}H-C(C(=O)-OR)(C(-OH)-OR) \rightleftarrows R-CH=C(C(=O)-OR)(C(=O)-OR) \right]$$

(II) (III)

Une réaction s'ensuivrait entre la forme (II) et une molécule de malonate d'éthyle pour donner la forme énolisée du dérivé *bis* :

d) $R-\overset{\oplus}{C}H-C(C(=O)-OR)(C(-OH)-OR) \xrightarrow{H-CH(COOC_2H_5)_2}$

$$R-CH(C(COOR)=C(OR)-OH)(C(COOR)(COOR)-CH(COOR)_2)$$

$$\longrightarrow R-CH(CH(COOR)_2)_2$$

Ce mécanisme a bien été démontré par Breslow et Hauser dans une étude sur l'influence catalytique de BF_3 et $AlCl_3$ dans la condensation de Knoevenagel ([60]). Le fait que BF_3 catalyse bien la réaction de Michael explique la formation du dérivé *bis* exclusivement dans la condensation du diéthyl malonate avec la benzaldéhyde en présence de BF_3. Dans les mêmes conditions $AlCl_3$ donne les deux dérivés : le benzal malonate d'éthyle et le benzal dimalonate d'éthyle.

Dans les condensations de Knoevenagel, le $TiCl_4$ ressemblerait donc plus au chlorure d'aluminium qu'au fluorure de bore. Ceci explique les résultats peu satisfaisants que nous avons obtenus en essayant de faire des condensations de Michael avec $TiCl_4$. Ce qui n'empêche pas de classer $TiCl_4$ avec $AlCl_3$ comme un des catalyseurs valables dans la réaction de Knoevenagel.

En résumé, on peut classer ainsi les catalyseurs dans la réaction de Michael : $BF_3 > AlCl_3 > TiCl_4$. Dans la réaction de Knoevenagel, l'activité semble être la même, puisque le BF_3 donne essentiellement le dérivé *bis* tandis que les deux autres catalyseurs $AlCl_3$ et $TiCl_4$ fournissent un mélange où le dérivé mono prédomine.

([58]) BRESLOW et HAUSER, *J. Am. C. S.*, 1940, **62**, 2389.

([59]) GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Ed. 1959, 116.

([60]) BRESLOW et HAUSER, *J. Am. C. S.*, 1940, **62**, 2385-2389.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons cherché à montrer que le $TiCl_4$ *est un catalyseur valable dans certaines réactions de chimie organique, telle que la réaction de Knoevenagel et peut ainsi se classer parmi les catalyseurs acides à côté de* BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SiCl_4$. *On peut dire que sa grande affinité pour l'eau et pour l'alcool, et en conséquence pour le groupe* — OR *dans la formation des complexes hydroxylés ou alcoxylés* $TiCl_4.2H_2O$, $Ti(OH)_2Cl_2$, $TiCl_4.2ROH$, $Ti(OR)_2Cl_2$, *est responsable de la condensation de Knoevenagel d'une part, et de la coupure des éthers-oxydes d'autre part.*

C'est au point de vue théorique, une constatation intéressante. Elle confirme l'hypothèse de Breslow et Hauser ([61]) *que les réactions de condensations telles que celles de Claisen, Perkin, Knoevenagel peuvent être catalysées, non seulement par les bases, mais aussi par les acides ; ces deux dernières fonctions étant considérées, les premières, comme des donneurs et les dernières, comme accepteurs d'électrons.*

Dans la réaction de Knoevenagel, les rendements n'étant pas sensiblement inférieurs à ceux obtenus avec $AlCl_3$, $TiCl_4$ *pourrait présenter un avantage sur* $AlCl_3$ *dû au fait que le* $TiCl_4$ *étant un liquide, soluble dans les produits de la réaction, cette dernière a lieu en phase homogène.*

Les constatations les plus importantes dans notre travail ont certainement été faites dans l'action de $TiCl_4$ *sur les acétals. Elles nous permettent de proposer une nouvelle méthode de préparation des mono-éthers des diols-1,3, la fonction alcool étant toujours primaire. La préparation de ces éthers à partir des diols est difficile, puisque celle des diols eux-mêmes exige plusieurs opérations, qui, nous le savons bien, diminue les rendements.* $TiCl_4$ *présente un avantage tout particulier, du fait que les acétals, qui sont les produits de départ de cette réaction, peuvent être préparés facilement et avec de bons rendements par le même réactif* $TiCl_4$.

L'intérêt de cette réaction, du point de vue théorique, est, nous le croyons, considérable. Elle nous met en présence de trois faits principaux :

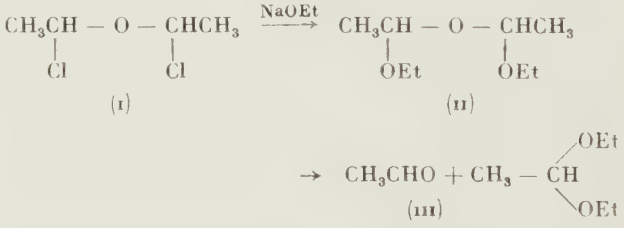
1° Possibilité de préparer des acétals.

2° Possibilité de les transformer en mono-éthers de diols, autrement dits, alcoxy-alcools, la fonction alcool étant primaire.

3° Possibilité de synthétiser directement à partir des éléments habituellement générateurs d'acétal, que sont les fonctions alcool et aldéhyde, les bis-*alcoxy-éthers-oxydes ou* bis-*acétals.*

La première possibilité en soi n'offre pas d'intérêt bien nouveau. On prépare les acétals en milieu acide ([62]) *; mais ce qui semble inconnu jusqu'à ce jour en chimie organique est la transposition que subit l'acétal. Le mécanisme proposé considère différentes étapes de la réaction qui nous semble intermoléculaire. Il semble que les groupes aldéhydique et alcooliques jouent un jeu complexe d'oxydo-réduction pour aboutir à un isomère d'une très grande stabilité. L'acétal est en effet un corps relativement instable en milieu acide qui retourne à ses éléments générateurs. Le tétrachlorure de titane nous a révélé que ces mêmes produits poursuivent en sa présence un autre chemin : celui de la plus grande stabilité.*

La formation du bis-*acétal ou* bis-*alcoxy-éther-oxyde fut aussi une nouvelle surprise. Laatsch et ses collaborateurs aboutissent à cette catégorie de corps par l'intermédiaire de α-α'-dichloro-diéthyl-éther* ([63]). *Ils constatent par ailleurs que ces corps sont peu stables et se décomposent lentement en acétal et aldéhyde.*



Le fait que nous aboutissons au (II) *dans une réaction où l'acétal et l'aldéhyde sont en présence montre que la réaction* II → III *est réversible.*

Ainsi nous pouvons résumer ces phénomènes en disant qu'un aldéhyde et un alcool peuvent prendre, sous l'influence du tétrachlorure de titane, trois chemins différents : deux réversibles et un irréversible.

([61]) *Ibid.*

([62]) DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25** (3), 581.

([63]) LAATSCH et GEUTHER, *Annalen*, 1898, **218**, 13.

Appendice

CORPS NOUVEAUX ISOLÉS

Éthoxy-3 butanol-1	$C_6H_{14}O_2$	Heptoxy-3 pentyl-2 butanol-1	$C_{16}H_{34}O_2$
Propoxy-3 méthyl-2 pentanol-1	$C_9H_{20}O_2$	Éthoxy-3 pentyl-2 nonanol-1	$C_{16}H_{34}O_2$
Éthoxy-3 hexanol-1	$C_8H_{18}O_2$	Heptoxy-3 pentyl-2 nonanol-1	$C_{21}H_{44}O_2$
Butoxy-3 éthyl-2 butanol-1	$C_{10}H_{22}O_2$	Dodécanoxy-3 pentyl-2 nonanol-1	$C_{26}H_{54}O_2$
Éthoxy-3 éthyl-2 hexanol-1	$C_{10}H_{22}O_2$	Dodécanoxy-3 décyl-2 nonanol-1	$C_{31}H_{64}O_2$
Heptoxy-3 butanol-1	$C_{11}H_{24}O_2$	*Bis*-α-α′-éthoxy dibutyl éther	$C_{12}H_{26}O_3$
Éthoxy-3 nonanol-1	$C_{11}H_{24}O_2$	*Bis*-α-α′-butoxy dibutyl éther	$C_{16}H_{34}O_3$
Butoxy-3 éthyl-2 hexanol-1	$C_{12}H_{26}O_2$		

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les dérivés organiques du germanium

Vu et approuvé :
Paris, le 8 novembre 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

C. GNANADICKAM

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1963, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4062, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4560. — I-1963.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE,* 13e Série, **Tome 7,** 1962